# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 23 FÉVRIER 1953.

PRÉSIDENCE DE M. AUGUSTE CHEVALIER.

STATION DE DOCUMENTATION
BIBLIOTHÈQUE
Nice Tallard

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

### DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès de M. **JULES HAAG**, Membre non résidant, survenu à Besançon, le 16 février 1953, et donne la parole à M. **MAURICE DE BROGLIE**, vice-président, qui s'exprime en ces termes :

L'Académie des Sciences, a eu la douleur de perdre, la semaine dernière, dans la soirée du lundi 16 février, un de ses Membres non résidants, M. **JULES HAAG**, professeur à l'Université de Besançon, décédé dans cette ville à l'âge de 70 ans.

Jules Haag était né le 19 août 1882. A sa sortie de l'École Normale supérieure, il devint agrégé de Mathématiques, puis docteur ès Sciences mathématiques en 1910. Il commença par professer les Mathématiques spéciales au Lycée de Douai, puis fut chargé du Cours de Mécanique rationnelle à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, dont il devint, un peu plus tard, professeur titulaire.

En 1927, il devint professeur de Mécanique rationnelle à la Faculté des Sciences de Besançon, puis directeur de l'Institut de chronométrie de cette même ville, qu'il ne devait plus quitter jusqu'à sa mort.

Notre Confrère, M. Villat, a caractérisé le talent de ce savant, en soulignant qu'il avait su allier, à un exceptionnel degré, la pratique des mathématiques les plus fines à la réalisation effective des applications mécaniques les plus variées. C'est, en effet, ce qui ressort de sa longue et remarquable carrière.

Ses premiers travaux ont trait à de nombreuses questions de géométrie supérieure, d'analyse et de mécanique. Comme on le voit, Jules Haag fut d'abord un mathématicien pur, soucieux d'approfondir, avec une grande finesse et une grande conscience, de nombreux problèmes théoriques, mais il médita de bonne heure, sur les bases physiques de la mécanique et les problèmes souvent délicats que posent les notions de frottement

et de point d'application des forces, et il s'orienta de plus en plus vers la mécanique physique et la physique mathématique.

Pendant la guerre de 1914, où il fut mobilisé, les grands progrès des armes et des méthodes de tir, posèrent rapidement des problèmes nouveaux qu'il fallait résoudre d'une façon pratique et urgente; c'est alors qu'il fit partie de la remarquable équipe de savants et d'ingénieurs auxquels l'artillerie fit appel. Jules Haag se consacra alors à la préparation et au réglage des tirs, au calcul des trajectoires des projectiles et aux méthodes de calcul des altérations des trajectoires sous l'influence de diverses perturbations. L'une de ses méthodes fut immédiatement mise en service pour le tir contre avions; il dut s'attaquer aussi à la théorie des erreurs et au calcul des probabilités qui lui doivent de nombreux perfectionnements. Il aborda même, à cette époque, des questions de médecine en publiant, avec le Docteur Lévy Bing, deux Mémoires, sur la séroréaction de Bordet-Wassermann. Rendu à la vie civile et orienté par le calcul des probabilités vers certaines questions de physique mathématique, il se tourne vers l'étude des fluides gazeux; mais c'est lors de son arrivée à Besançon qu'il rencontra la dernière et très importante forme de son activité, en s'attaquant, à propos de questions d'horlogerie, à l'étude approfondie du frottement des engrenages et de l'élasticité.

Son attention fut d'abord attirée par la différence considérable qui existe entre le fonctionnement des entraînements par engrenages dans les mécanismes usuels à grande échelle et dans les entraînements de très petite mécanique comme ceux qui se rencontrent en chronométrie. Il arrive parfois que des esprits, formés par les abstractions et la rigueur des mathématiques pures, soient portés à négliger le côté trop matériel des réalisations industrielles et se trouvent en infériorité dans ce domaine, par rapport aux praticiens exercés. Jules Haag, tout au contraire, sut appliquer ses connaissances théoriques en les adaptant aux besoins qu'il avait à satisfaire; ses réflexions antérieures, sur le frottement, l'état des surfaces et les phénomènes d'arc-boutement, l'amenaient à considérer de très près l'influence des petites imperfections dans la taille des engrenages, qui transforme souvent l'essai d'un perfectionnement en un échec complet, par rapport aux mécanismes plus frustes. Il introduisit sous le nom de « vitesses naissantes » et de « rendement virtuel » des notions nouvelles qui renouvelèrent complètement la façon de considérer les choses. Non content de travailler lui-même, il eut à cœur de former des ingénieurs docteurs spécialisés dans ce domaine, tout en continuant à se livrer à des travaux sur les oscillations des spiraux et des pendules, sur les oscillations de relaxation, ainsi que sur les déformations d'un corps élastique, soumis à des forces très petites et très diverses, qui le conduisirent à des résultats très précieux, et parfois très curieux. L'Industrie automobile elle-même lui

doit des perfectionnements importants au point de vue des engrenages, et des conditions élastiques des ressorts de soupape.

Toute cette vie de travail est un exemple de ce que peut apporter la valeur d'un théoricien pour l'avancement de questions pratiques qui pouvaient sembler ne dépendre que d'une expérience artisanale; c'est là le caractère essentiel de son œuvre; il justifie ce mot, attribué, je crois à Pasteur : « Il n'y a pas de sciences appliquées, il n'y a que des applications de la la science ». Le nom de Jules Haag restera attaché à l'École de chronométrie de Besançon qui perd avec lui un de ses plus grands animateurs. L'Académie des Sciences tiendra à s'associer à l'hommage qui lui est dû, comme à la douleur de sa famille et de ses amis.

COSMOLOGIE. — *Expansion de l'Univers et champ cosmologique.* Note (*) de M. **Louis Roy.**

Vu l'imprécision de nos connaissances actuelles des mouvements galactiques, bornons-nous à admettre en première approximation qu'ils vérifient ces deux hypothèses : à chaque instant $t$, on a

$$\frac{dr}{dt} = kr, \tag{1}$$

$r$ étant la distance du centre de notre galaxie à celui d'une autre et $k$ la constante positive dite de *récession* (Loi de Hubble).

Les segments de droite $r$ conservent des orientations fixes dans l'espace.

Il en résulte que tout triangle, ayant pour sommets le centre de notre galaxie et ceux de deux quelconques des autres, se déforme en restant semblable à lui-même; de sorte que tout segment joignant deux centres galactiques quelconques conserve une orientation fixe, sa longueur vérifiant aussi l'équation (1) et $k$ devenant alors la vitesse de dilatation de l'Univers en expansion uniforme.

Cela posé et en supposant l'Univers limité à $n$ galaxies de centres de gravité $M_1, M_2, \ldots, M_n$ et de masses $m_1, m_2, \ldots, m_n$, la Mécanique classique conduit très simplement aux équations différentielles de leur mouvement.

Rapportons en effet ce mouvement à un trièdre trirectangle $Gxyz$ d'orientation fixe, issu du centre de gravité de l'Univers; pour le vecteur $M_1M_2$ par exemple, on a

$$x_2 = x_1 + \alpha r, \qquad \ldots,$$

$r$ étant sa longueur et $\alpha, \ldots,$ ses cosinus directeurs. Ceux-ci étant constants, il vient en dérivant par rapport à $t$ et d'après (1)

$$\begin{cases} x'_2 = x'_1 + \alpha r' = x'_1 + \alpha kr, \\ x''_2 = x''_1 + \alpha kr' = x''_1 + \alpha k^2 r; \end{cases}$$

(*) Séance du 16 février 1953.

soit, pour les $n-1$ vecteurs issus de $M_1$,

$$x_2''=x_1''+k^2(x_2-x_1), \quad \ldots, \quad x_n''=x_1''+k^2(x_n-x_1),$$

avec

$$m_1x_1''+m_2x_2''+\ldots+m_nx_n''=0.$$

On en déduit immédiatement

$$(2) \qquad M\frac{d^2x_1}{dt^2}=k^2[m_2(x_1-x_2)+m_3(x_1-x_3)+\ldots+m_n(x_1-x_n)],$$

avec deux autres équations analogues en $y$ et $z$ et M étant la masse totale de l'Univers. Il en résulte que le centre $M_1$ d'une galaxie se meut comme si toute sa masse y était concentrée et s'y trouvait soumise au champ résultant des $n-1$ champs radiaux et répulsifs

$$(3) \qquad \frac{k^2}{M}(m_2.M_1M_2,\ m_3.M_1M_3,\ \ldots,\ m_n.M_1M_n)$$

dus aux autres galaxies, dont les mouvements seraient régis par des équations analogues.

Le champ *cosmologique*, créé par une galaxie de masse $m$ au centre d'une autre galaxie, serait donc d'après (3)

$$(4) \qquad H=k^2\frac{m}{M}r,$$

$r$ étant la distance des centres, le champ newtonien correspondant étant

$$h=f\frac{m}{r^2},$$

$f=6{,}67.10^{-8}$ C. G. S. étant la constante de la gravitation, d'où

$$(5) \qquad \frac{H}{h}=\frac{k^2}{f}\frac{r^3}{M}.$$

Les masses galactiques étant estimées du même ordre de grandeur, sauf que la nôtre ($M_1$, $m_1$) paraît être parmi les plus grandes, prenons

$$M=n\frac{m_1}{2}, \qquad \text{avec} \quad m_1=2.10^{11}\mu=4.10^{44}\ \text{gr},$$

$\mu$ étant la masse du Soleil; de sorte qu'en limitant l'Univers aux quelque $10^9$ galaxies accessibles au télescope du Mont Palomar, c'est-à-dire dont les distances à la nôtre n'excèdent pas $10^9$ années lumière, il vient

$$(6) \qquad M=2.10^{53}\ \text{gr}, \qquad \text{avec} \quad k=\frac{170\ \text{km : s}}{10^6\ \text{années lumière}}=1{,}8.10^{-17}\ \text{: s},$$

d'où, d'après (5),

$$\frac{H}{h}=0{,}24.10^{-79}r^3,$$

$r$ étant exprimé en centimètres. On trouve ainsi pour

$$r = (1, 10, 100, 368, 500, 1000, 2000)\,10^6 \text{ années lumière},$$
$$\frac{H}{h} = 2.10^{-8};\ 2.10^{-5};\ 2.10^{-2};\ 1;\ 2{,}5;\ 20;\ 160,$$

les derniers nombres de ces deux lignes correspondant à deux galaxies situées aux extrémités d'un même diamètre de la sphère d'Univers, dont nous occuperions le centre. A une telle distance, H atteindrait son maximum qui, d'après (4) et pour $m = m_1$, ne serait que $1{,}2.10^{-15}$ cm : s$^2$.

Mais tandis que la première de nos hypothèses a pour base certains résultats d'observation, il n'en est pas de même de la seconde, qui revient à admettre que les vitesses transversales des centres galactiques $M_2$, $M_3$, ..., $M_n$ sont nulles, ou tout au moins négligeables par rapport à leurs vitesses radiales, ce que nous ne pouvons vérifier. Supposons en effet qu'à la composante radiale $dr/dt$ s'ajoute une composante transversale $r\,d\varphi/dt$ égale à la précédente; on aurait d'après (1)

$$\frac{d\varphi}{dt} = k = 1{,}8.10^{-17} \text{ rad} : \text{s} = 1{,}17.10^{-4''} : \text{an},$$

ce qui représenterait un mouvement propre galactique inférieur au millième des plus petits mouvements propres stellaires mesurables; de sorte que les composantes transversales pourraient être $10^3$ fois plus grandes sans que nous ayons la possibilité de nous en apercevoir.

Si donc il en est ainsi, c'est-à-dire si la seconde hypothèse est contraire à la réalité, il en est de même de tout ce qui suit. En particulier, $k$ ne conserve sa valeur (6) que pour les $n-1$ segments $r$ issus de $M_1$ et qui, pour $n = 10^9$, ne représentent que les deux milliardièmes de la totalité $n(n-1)/2$ de ces segments; dès lors la constante $k$ perd sa signification universelle et l'expansion de l'Univers cesse pour le moins d'être uniforme.

MORPHOLOGIE COMPARÉE. — *Observations sur le parallélisme phylogénétique entre la fronde des Fougères et la feuille des Phanérogames.* Note (*) de M. **Louis Emberger**.

Nous avons montré, dans une précédente Note (1), quelle était la vraie fronde des Fougères anciennes et les étapes phylogénétiques de celle-ci. Ces vues sont confirmées par les végétaux supérieurs, chez lesquels on peut observer un parallélisme remarquable des faits décrits chez les Fougères.

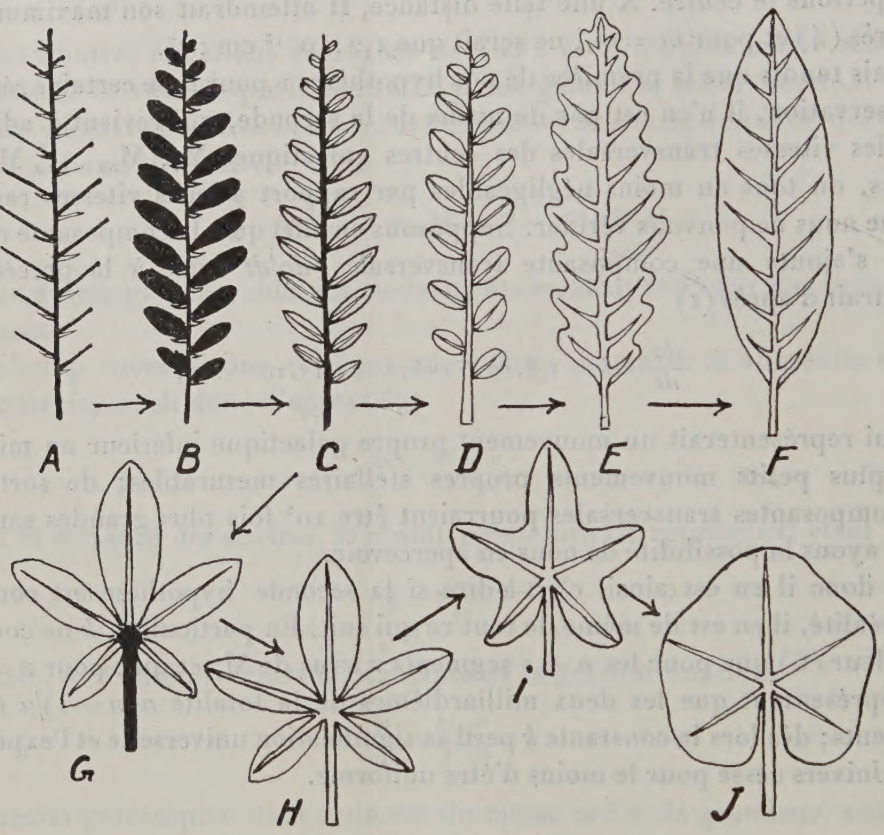
Le point de départ de nos observations a été la très curieuse convergence

(*) Séance du 16 février 1953.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 443.

que l'on peut constater entre rameaux feuillés et feuilles composées de certaines espèces de la Côte-d'Ivoire et sur laquelle G. Mangenot avait attiré mon attention, lors de mon séjour à Adiopodoumé (1950).

Considérons, au départ, un système penné d'axes ordinaire (A). Lorsque les rameaux latéraux sont à l'état de cladodes (type *Phyllanthus*), une première étape est réalisée (B). Chez certaines Anonacées (*Xylopia*, *Cleisto-*




*phelis*), auxquelles on peut ajouter d'autres exemples, tels que *Salacia* (Hippocrateacées), *Panda* (Pandacées), etc., il y a des rameaux feuillés qui imitent, parfois à s'y méprendre, les feuilles composées, mais le « rachis principal » en est un axe, et seules les parties latérales sont foliaires (C). Un tel « rachis principal » est un véritable *phyllophore* au sens de Paul Bertrand, et beaucoup d'Angiospermes à rhizomes *et* axes aériens dressés feuillés évoquent l'organisation des Fougères paléozoïques à phyllophores dont elles sont la réplique fidèle.

Une nouvelle étape nous conduit à la feuille vraie dite composée (D), différant du type précédent (*Xylopia*, etc.) par la foliarisation, qui implique le « rachis principal ». Certaines de ces feuilles évoquent encore beaucoup

leur origine caulinaire, tant par l'insertion de leurs folioles le long de spires [*Aporrhiza* (Sapindacées)] que par la forme et la structure du rachis (Meliacées sp. plur.), alors que chez la plupart des plantes à feuilles composées, les folioles sont distiques. Il est facile de passer de la feuille composée à la feuille simple à bord sinueux (Chêne) (E) ou entier (F), par développement du limbe. Lorsque des feuilles, composées ou simples, sont insérées directement sur un rhizome (*Asarum*, Aracées sp., etc.), nous y avons la réplique des Fougères du type d'organisation de *Polypodium*, c'est-à-dire d'une fronde moderne.

Les feuilles composées à stipelles (*Thalictrum*) sont, à notre avis, dans certains cas au moins, des témoins de l'ancien état, où le rachis principal était encore axe portant des feuilles stipulées, maintenant folioles. Les minuscules stipules de certaines *Salacia* à rameaux feuillés simulant des feuilles composées sont, à cet égard, très suggestives.

On peut encore observer une autre voie, très intéressante, aboutissant à la feuille entière à nervation digitée. La contraction du rameau feuillé du type *Xylopia* (C) aboutit à un rameau portant, à son sommet, un bouquet de feuilles, qui se placent dans un même plan et simulent une feuille digitée. Mais le « pétiole » en est un axe [*Alstonia* (Apocynacées), G]. Une feuille de Marronnier d'Inde (*Æsculus*) ne diffère du rameau feuillé d'*Alstonia* que par son « pétiole » commun, qui est réellement foliaire (H). L'union des folioles conduit à la « feuille lobée » (*Cola caricifolia*) (I), puis entière (*C. cordifolia*) (J).

Le rôle du limbe pour faire de la feuille des plantes supérieures, comme chez les Fougères, une lame plate, ressort clairement d'un exemple intéressant, donné par la Renoncule d'eau (*Ranunculus aquatilis*) [2]. Les ramifications sans limbe des feuilles submergées s'orientent dans toutes les directions de l'espace, comme la fronde de certains *Trichomanes* sans limbe, tandis que les feuilles flottantes sont entières, planes, les ramifications étant « prises » dans un limbe.

M. **Louis de Broglie** fait hommage à l'Académie : 1° de son Ouvrage intitulé : *Éléments de théorie des quanta et de Mécanique ondulatoire*, qui vient de paraître; 2° du texte d'une Conférence intitulée : *La Physique quantique restera-t-elle indéterministe ?* qu'il a prononcée au Centre international de Synthèse le 31 octobre 1952, au cours de la XVIII[e] Semaine de Synthèse.

M. **Maurice Fréchet** fait hommage à l'Académie de son Ouvrage intitulé : *Pages choisies d'Analyse générale*, qui constitue le Tome III de la *Collection de logique mathématique*, Série A.

---

(2) D'après des observations inédites communiquées par M. R. Nozeran.

M. **Henri Humbert** dépose sur le Bureau de l'Académie le fascicule 4 du tome XIV des *Notulæ systematicæ* dédié à la mémoire du botaniste François Gagnepain, décédé accidentellement à Cannes, en janvier 1952. François Gagnepain fut le collaborateur principal de la *Flore générale de l'Indochine*, œuvre de longue haleine entreprise en 1906 sous la direction du Professeur Henri Lecomte, terminée peu après la dernière guerre et poursuivie sous la forme de suppléments publiés sous la direction de son successeur, le Professeur Henri Humbert. François Gagnepain fut l'auteur d'environ 400 Mémoires ou Notes divers (systématique, organographie, biologie végétale).

M. **Ernst Gäumann** adresse à l'Académie plusieurs fascicules relatifs à ses travaux de phytopathologie.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Joseph Pérès** : *Thermodynamique*, par Yves Rocard.

## ÉLECTIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Louis Néel** est élu Correspondant pour la Section de physique générale, en remplacement de M. *Hendrik Anthony Kramers*, décédé.

## CORRESPONDANCE.

M. **Yves-A. Rocard** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Mécanique, par le décès de M. *Ernest Vessiot*.

M. **Henri Simonnet** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'économie rurale, par le décès de M. *Louis Lapicque*.

L'Académie est informée :

du **XIV^e Congrès international de Zoologie**, qui se tiendra à Copenhague, du 5 au 12 août 1953;

du **XXVI^e Congrès international de Chimie industrielle**, qui aura lieu à Paris, du 21 au 27 juin 1953 et du **II^e Salon de la Chimie**, qui se tiendra à Paris, du 18 au 29 juin 1953.

M. le Secrétaire perpétuel signale une Note dactylographiée de Mlle Suzanne Delorme, intitulée : *La vie scientifique à l'époque de Fontenelle, d'après les éloges des savants* et, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Dansk Matematisk Forening. *Harald Bohr. Collected mathematical Works*, in three Volumes. I. *Dirichlet Series. The Riemann Zeta-function.* II. *Almost periodic functions.*

2° Office national interprofessionnel des Céréales. Commission des Blés durs. *Les Blés durs et leurs pâtes*, par M. Pignarre.

3° *Lucien Cuénot, biologiste et philosophe*, par Louis Bounoure. Extrait de la *Revue scientifique.*

4° *Cours de Chimie industrielle*, par Georges Dupont. Tome IV. *Industries organiques.* 2e édition.

5° Collection de logique mathématique. Série A. IV. *Les systèmes axiomatiques de la théorie des ensembles*, par MM. Hao Wang et Robert Mac Naughton.

6° Collection des actualités biologiques. *Histochimie et cytochimie animales. Principes et méthodes*, par L. Lison.

7° Gustav Wängsjö. *Morphologic and systematic studies of the Spitsbergen cephalaspids.* A. Text; B. Plates (Uppsala, Thèse).

8° Suzanne Delorme. *Pierre Perrault, auteur d'un traité* De l'Origine des Fontaines *et d'une théorie de l'expérimentation. — Une famille de grands Commis de l'État, amis des Sciences, au* XVIIIe *siècle; Les Trudaine. — L'Académie Royale des Sciences : ses Correspondants en Suisse. — Henri Berr.*

ALGÈBRE. — *L'isotopie des logarithmétiques des quasi-groupes finis.* Note de Mlle **Hélène Popova**, présentée par M. Paul Montel.

La présente Note donne les conditions nécessaires et suffisantes pour que l'isotopie de deux quasi-groupes unis implique l'isotopie de leurs logarithmétiques par rapport à l'addition. Nous donnons en outre des conditions suffisantes pour que les logarithmétiques de deux quasi-groupes soient isomorphes par rapport à la multiplication.

Par *quasi-groupe uni*, nous entendons un quasi-groupe ne possédant pas en propre d'homomorphe et de sous-quasi-groupe. La logarithmétique $L_Q$ d'un quasi-groupe fini $Q = (1, 2, \ldots n)$ est l'ensemble de vecteurs $\{1^x, 2^x, \ldots, n^x\}$, où $x$ prend la valeur de toutes les puissances non associatives et où l'addition est définie par

$$(1) \qquad \alpha + \beta = \{a_1 b_1, \ldots, a_n b_n\}, \qquad \text{avec} \quad \alpha = \{a_1, \ldots, a_n\}, \qquad \beta = \{b_1 \ldots, b_n\}.$$

La multiplication dans $L_Q$ est équivalente à la multiplication des matrices, où une matrice $[r]$ d'un vecteur $r$ est obtenue en substituant à chaque élément $i$ le vecteur $(0, \ldots, 0, 1, 0, \ldots, 0)$ où le $i^{\text{ième}}$ élément est 1 et tous les autres sont nuls.

Les éléments de $L_Q$ sont appelés quasi-nombres. Nous désignerons par $L_Q(+)$ ou $L_Q(.)$ les logarithmétiques de Q envisagées seulement par rapport à l'addition ou à la multiplication.

La logarithmétique $L_Q(+)$ est *irréductible* si elle n'a pas de sous-vecteur $\{i, j, \ldots, k\}$ engendrant un quasi-groupe additif d'ordre plus petit que $n_i, n_j, \ldots, n_k$, où $n_i$ désigne l'ordre du quasi-groupe engendré par un élément $i$.

Soient S, $S^0$ deux groupoïdes des mêmes éléments $a, b, \ldots$ par rapport à deux opérations différentes $(.)$, $(\circ)$. Nous dirons alors que $S^0$ est isotope à S et nous écrirons $S^0 \approx S$, lorsqu'il existe trois transformations biunivoques $u, v, w$ (pas nécessairement distinctes) de S en lui-même telles que

$$a \circ b = (a^u b^v)^w. \tag{2}$$

Théorème 1. — *Soit* Q *un quasi-groupe simple d'ordre n qui n'a pas de sous-quasi-groupe d'ordre l,* $1 < l < n$. *Si l'ordre de* $L_Q$ *est* $n^p$, *la logarithmétique* $L_Q$ *peut être représentée par un ensemble de vecteurs* $\{P_i(I, II, \ldots, P)\}$ *où* $P_i$ *désigne toutes les permutations possibles, avec répétitions, des éléments* $1, 2, \ldots, n$, *pris p à p.*

Théorème 2. — *Si les logarithmétiques de deux quasi-groupes isotopes* $Q_1$ *et* $Q_2$, *simples et n'ayant pas de sous-quasi-groupes d'ordre l,* $1 < l < n$ *sont de même ordre, on a* $L_{Q_1} \approx L_{Q_2}$.

Soit $n^k$ l'ordre de $L_{Q_1}$ et $L_{Q_2}$. D'après le théorème précédent, les deux logarithmétiques ont leur représentation irréductible par les mêmes vecteurs (les opérations étant différentes dans $L_{Q_1}$ et $L_{Q_2}$) :

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | | 1 | 1 | 2 | 2 | | 2 | 2 | $n$ | $n$ | | $n$ | $n$ |
| 1 | 1 | | 1 | $n$ | 1 | 1 | | 1 | $n$ | 1 | 1 | | 1 | $n$ |
| . | . | ... | . | . | . | . | ... | . | . | . | . | ... | . | . |
| 1 | 2 | | $n$ | $n$ | 1 | 2 | | $n$ | $n$ | 1 | 2 | | $n$ | $n$ |

Si $Q_1$ est isotope à $Q_2$ par

$$a \circ b = (a^u b^v)^w, \tag{3}$$

$L_{Q_1}$ est isotope à $L_{Q_2}$ par

$$q_i^0 \oplus q_j^0 = (q_i^U + q_j^V)^W.$$

Dans cette formule $\oplus$, et $+$, sont des opérations d'addition dans $L_{Q_1}$ et $L_{Q_2}$, $q_i^0$ et $q_i$ sont les quasi-nombres de $L_{Q_1}$ et de $L_{Q_2}$ respectivement; U est une application biunivoque

$$\{a_1, a_2, \ldots, a_n\}^U = \{a_1^u, a_2^u, \ldots, a_n^u\} \tag{4}$$

et il en est de même pour V et W.

Théorème 3. — *Les logarithmétiques de deux quasi-groupes d'ordre n sont isomorphes par rapport à la multiplication s'ils peuvent être représentés par le même ensemble de vecteurs à n composantes.*

Les vecteurs représentant les quasi-nombres de ces logarithmétiques peuvent

alors être représentés par le même ensemble de matrices carrées d'ordre $n$ et, puisque la multiplication de ces matrices est équivalente à la multiplication dans les logarithmétiques, les logarithmétiques sont isomorphes par rapport à la multiplication.

COROLLAIRE. — *Si* $Q_1$ *et* $Q_2$ *sont deux quasi-groupes unis isotopes possédant tous deux des logarithmétiques irréductibles, leurs logarithmétiques sont isotopes par rapport à l'addition et isomorphes par rapport à la multiplication.*

Considérons enfin les applications biunivoques du quasi-groupe Q dans un quasi-groupe formé des mêmes éléments, qui entraînent des applications biunivoques de leurs logarithmétiques dans un ensemble formé des mêmes vecteurs.

THÉORÈME 4. — *Les seules applications biunivoques de* Q *qui entraînent une transformation biunivoque de* $L_Q$ *dans un ensemble des mêmes vecteurs sont de la forme*

$$(1, 2, \ldots, i, \ldots, n) \to (1^s, 2^s, \ldots, i^s, \ldots, n^s), \qquad i^s \neq j^s \qquad (i \neq j),$$

*où s est une puissance constante non-associative.*

THÉORÈME 5. — *Soient* U, V, W *des applications biunivoques de* Q *entraînant des applications biunivoques de* $L_Q$ *en un même ensemble de vecteurs.*

*L'isotopie*

$$a \circ b = (a^u b^v)^w$$

*de* Q *et* $Q_1$ *entraîne l'isotopie*

$$q_i \oplus q_j = (q_i^U + q_j^V)^W$$

*de* $L_Q$ *et* $L_{Q_1}$.

TOPOLOGIE. — *Quelques notions relatives aux structures locales.* Note de M. **PAUL DEDECKER**, présentée par M. Paul Montel.

Notion de paragroupe de transformations. Structures locales homologues et isomères. Structures compatibles et sous-espaces.

1. Un ensemble E muni d'une structure locale (1) $s$ d'espèce ($\mathfrak{S}$) sera noté $E_s$; l'ensemble des ouverts de la topologie associée sera noté $\omega(s)$; on désignera par $\gamma_s$ le pseudogroupe des automorphismes locaux et par $s_A$ la structure induite par $s$ dans $A \in \omega(s)$; enfin $E_s$ sera appelé un $\mathfrak{S}$-*espace*.

(1) CH. EHRESMANN, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 587; *Espaces fibrés et structures infinitésimales*, Notes polycopiées d'un cours fait à l'Université de Rio de Janeiro, 1952 (A paraître);

*Structures locales*, texte polycopié d'une conférence faite à Rome au printemps 1952. Pour la notion de « structure mathématique », *voir* N. BOURBAKI, *Théorie des ensembles* (*Résultats*), Paris, Hermann, 1940.

2. Un *paragroupe de transformations* de E est un ensemble $\Gamma$ d'applications biunivoques $f$ d'une partie $A_f$ de E (source de $f$) sur une partie $B_f$ de E (but de $f$) satisfaisant aux conditions suivantes : 1° Si $f$ et $f' \in \Gamma$ et coïncident dans $A_f \cap A_{f'}$, leur restriction commune à cette intersection appartient à $\Gamma$; 2° Si $\overset{-1}{f} : A_f \to B_f$ appartient à $\Gamma$, alors $f^{-1} : B_f \to A_f$ appartient à $\Gamma$; si de plus, $f' : A_{f'} \to B_{f'}$ appartient à $\Gamma$ et si $B_f \subset A_{f'}$, alors $f'.f$ appartient à $\Gamma$; 3° $E = \bigcup_{f \in \Gamma} A_f$.

Soient $\mathfrak{o}(\Gamma)$ l'ensemble des sources $A_f$ des applications $f$ de $\Gamma$, $\omega(\Gamma)$ l'ensemble des réunions de parties de $\mathfrak{o}(\Gamma)$.

Théorème I. — *La topologie de* E *engendrée par* $\mathfrak{o}(\Gamma)$ *est identique à* $\omega(\Gamma)$; *tout élément* $f \in \Gamma$ *est, pour cette topologie, un homéomorphisme de* $A_f$ *sur* $B_f$; *l'ensemble* $\Gamma_A$ *des* $f \in \Gamma$ *dont la source et le but sont contenus dans* A *est un paragroupe de transformations de* A (paragroupe induit).

*Exemple.* — Tont pseudogroupe de transformations ([2]) est un paragroupe.

Pour deux applications biunivoques F et $f$ telles que $A_f \cup B_f \subset A_F$, désignons par $f^F$ l'application $F.f.\overset{-1}{F} : F(A_f) \to F(B_f)$. Soient $\gamma$ et $\Gamma$ deux paragroupes de transformations de E; on dit que $\gamma$ est *invariant par* $\Gamma$ lorsque : 1° les topologies $\omega(\gamma)$ et $\omega(\Gamma)$ sont identiques; 2° pour toute $F \in \Gamma$, l'application $f \to f_F$ est une application biunivoque de $\gamma_{A_F}$ sur $\gamma_{B_F}$. A tout paragroupe $\gamma$ correspond un plus grand paragroupe $\Gamma \supset \gamma$ dans lequel $\gamma$ est invariant : le *normalisateur* de $\gamma$. En particulier, un pseudogroupe possède un normalisateur, mais celui-ci n'est pas nécessairement un pseudogroupe.

3. Deux structures locales $s$ et $s'$ de même espèce ($\mathfrak{S}$) sur E sont dites *homologues* si elles correspondent à la même topologie et si tout $x \in E$ possède un voisinage ouvert dans lequel les structures induites ont même pseudogroupe d'automorphismes locaux. Soit $\Gamma_s$ le normalisateur de $\gamma_s$; toute $f : A \to B$ appartenant à $\Gamma_s$ transporte une structure homologue à $s_A$ sur une structure homologue à $s_B$. Soit $\Gamma_{xs}$ le sous-paragroupe de $\Gamma_s$ formé des éléments qui opèrent sur un voisinage de $x$ et conservent $x$; deux éléments de $\Gamma_{xs}$ sont *équivalents* s'ils coïncident dans un voisinage de $x$ et une classe d'éléments équivalents s'appelle une *isomérie locale* de $s$ en $x$. La loi de composition de $\Gamma_{xs}$ définit sur l'ensemble $G_{xs}$ de ces isoméries une structure de groupe; il s'agit d'une extension du groupe $g_{xs}$ d'isotropie locale par un groupe $r_{xs}$ appelé *groupe résiduel* de $s$ en $x$ : $g_{xs} = G_{xs}/r_{xs}$. Une structure $s''$ sur E de même espèce ($\mathfrak{S}$) est dite *isomère* à $s$ si pour tout $x \in E$, il existe $f \in \Gamma_{xs}$ qui transporte la structure induite par $s$ dans $A_f$ sur la structure induite par $s''$ dans $B_f$; isomère est un cas particulier de homologue.

4. Soit $M_t$ un ($\mathfrak{T}$)-espace pour lequel M est une partie du ($\mathfrak{S}$)-espace $E_s$. Suppo-

([2]) Ch. Ehresmann, *Sur la théorie des espaces fibrés*, Colloque de Topologie Algébrique, Paris 1947 (C. N. R. S. 1949).

sons que l'on ait défini à quelle condition la structure $t$ sur M doit être regardée comme *compatible avec* $s$ et que cette compatibilité entraîne : 1° dans tout voisinage $U \in \omega(t)$, la topologie induite par $t$ est plus fine que la topologie de U en tant que sous-espace de $E_{\omega(s)}$; 2° par tout isomorphisme $f : E_s \to E'_{s'}$, la structure $t$ sur M se transporte sur une structure $t'$ sur $f(M)$ compatible avec $s' = f(s)$. Supposons en outre : 3° pour que la structure $t$ soit compatible avec $s$, il faut que pour tout $U \in \omega(t)$ et tout $A \in \omega(s)$ et contenant U, $t_U$ soit compatible avec $s_A$ et il suffit qu'il existe un recouvrement de M par des $U \in \omega(t)$ à chacun desquels corresponde un $A \in \omega(s)$ contenant U et tel que $t_U$ soit compatible avec $s_A$.

Ceci étant, une application $\psi : E_t \to E_s$ d'un $(\mathfrak{T})$-espace dans un $(\mathfrak{S})$-espace sera appelée $(\mathfrak{T} - \mathfrak{S})$-*application* si tout $x \in F_t$ possède un voisinage $V \in \omega(t)$ tel que $\psi_V$ soit biunivoque et transporte $t_V$ sur une structure $t_U$ compatible avec $s$ sur $U = \psi(V)$. Toute application d'un $(\mathfrak{S})$-espace dans un $(\mathfrak{S})$-espace qui est localement un isomorphisme sera dite $(\mathfrak{S})$-*application*. On vérifie qu'en composant une $(\mathfrak{T} - \mathfrak{S})$-application avec une $(\mathfrak{S})$-application ou une $(\mathfrak{T})$-application avec une $(\mathfrak{T} - \mathfrak{S})$-application, on obtient toujours une $(\mathfrak{T} - \mathfrak{S})$-application.

5. Soit $E_s$ un $(\mathfrak{S})$-espace et désignons par $E_x$ l'ensemble des $(\mathfrak{T})$-espaces M pour lesquels M est une partie de E contenant $x$ et $t$ une structure compatible avec $s$; soit $E \bigcup_{x \in E} E_x$. Deux éléments $M_t$, $M'_{t'}$ de $E_x$ sont dits équivalents s'ils possèdent en commun un voisinage U de $x$ $(U \in \omega(t) \cap \omega(t'))$ dans lequel $t$ et $t_t$ induisent la même structure; une classe d'éléments équivalents de $E_x$ est appelée *germe de* $(\mathfrak{T})$*-espace dans* $E_s$ *en* $x$ (3). Soient $\mathcal{E}_x$ l'ensemble des germes en $x$ et $\mathcal{E}$ la somme $\bigcup_{x \in E} \mathcal{E}_x$; on notera $\tau_x$ l'application canonique de $E_x$ sur $\mathcal{E}_x$ et $p$ l'application (*projection*) de $\mathcal{E}$ dans E telle que $p(\mathcal{E}_x) = x$.

Théorème II. — *Il existe sur* $\mathcal{E}$ *une structure locale* $\tau$ *d'espèce* $(\mathfrak{T})$ *telle que* $p : \mathcal{E}_\tau \to E_s$ *soit une* $(\mathfrak{T}\text{-}\mathfrak{S})$ *application et qu'à toute* $(\mathfrak{T}\text{-}\mathfrak{S})$*-application* $\psi : F_t \to E_s$ *corresponde une* $(\mathfrak{T})$*-application* $\varphi : F_t \to E_\tau$ *qui relève* $\psi$, *c'est-à-dire* $\psi = p \cdot \varphi$.

*Esquisse de démonstration.* — Pour $M_t \in E$, soient $\pi$ l'application $x \in M \to \pi_x M_t$, $\mathfrak{M} = \pi(M)$, $\mathfrak{t} = \pi(t)$. La structure $\tau$ est engendrée par les $\mathfrak{M}$ munis de la structure $\mathfrak{t}$ correspondante; l'existence de $\tau$ sur $\mathcal{E}$ qui induit $\mathfrak{t}$ sur tout $\mathfrak{M}$ résulte de l'axiome du recollement; $\varphi$ se définit localement par $\varphi = \pi \circ \psi$.

$\mathcal{E}_\tau$ est appelé *espace des germes de* $(\mathfrak{T})$*-sous-espaces* de $E_s$. Un $(\mathfrak{T})$*-sous-espace* de $E_s$ est un ouvert de $\mathcal{E}_\tau$ muni de la structure induite par $\tau$ et auquel on peut

(3) Cette notion généralise à la fois les germes de structures considérés par M. Ehresmann (cours de Rio) et les germes de sous-variété analytique d'une variété analytique de M. H. Cartan (*Séminaire de l'École Norm. Sup.*, Paris, 1951-1952, Notes polycopiées).

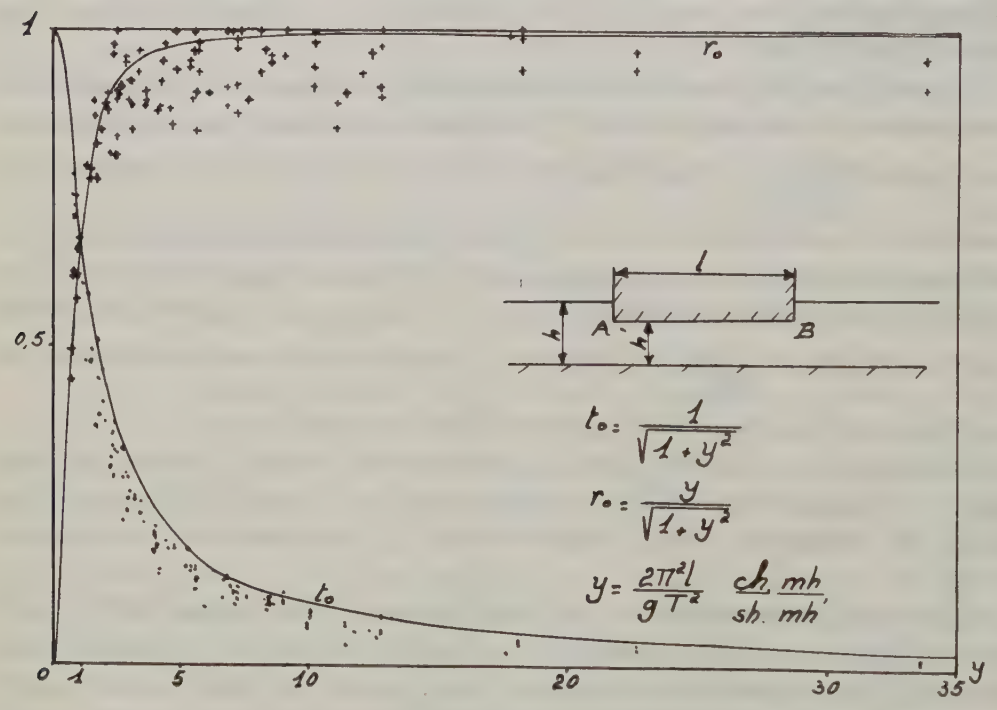
éventuellement imposer la condition d'être séparé. Le groupe d'isotropie $g_{x^s}$ opère canoniquement sur $\mathcal{E}_{x^s}$ ; de même, le groupoïde des jets d'automorphismes locaux (1) de $E_s$ opère sur $\mathcal{E}_\alpha$.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude expérimentale des effets du passage d'une houle sous un obstacle.* Note (*) de M. **Enzo Oscar Macagno**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans une Note précédente (1) nous avons présenté des formules théoriques approximatives pour la réflexion et la transmission de la houle dans un canal présentant un passage en charge.

Voici un résumé des expériences réalisées au Laboratoire Dauphinois d'Hydraulique, sur un canal à houle.

A une extrémité du canal, un batteur produit la houle. Dans la partie centrale, entre des parois vitrées, on place l'obstacle prismatique, dont la cote




et la longueur sont réglables (*fig.* 1). A l'autre extrémité du canal, une plage absorbe la houle transmise.

(*) Séance du 16 février 1953.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 660.

Nous reprenons les notations de cette Note qui sera notée M dans la suite.

Les paramètres, dont on a étudié l'influence, sont la longueur et la cote de l'obstacle, d'une part, la période et l'amplitude de la houle, d'autre part.

Pour la mesure des amplitudes du mouvement oscillatoire de la surface libre, on a employé des pointes de mesure au 1/10 mm avec indicateur à œil cathodique. Nous avons fait aussi des enregistrements avec l'enregistreur d'ondes Neyrpic. Cet appareil enregistre les niveaux au moyen des sondes à capacité.

Nos recherches ont débuté par une étude qualitative du phénomène. En mettant en suspension des gouttelettes d'un mélange de benzine et de trichloroéthylène, de même densité que l'eau, nous avons pu distinguer les cinq zones dans la masse de l'écoulement, décrites dans la Note M. Les zones de raccordement ont une épaisseur faible de l'ordre de quelques centimètres. Il s'y produit des décollements au coin de l'obstacle dont l'effet est difficile à étudier théoriquement. La zone affectée par ces décollements est plus étendue en régime permanent qu'en régime étudié, même si les vitesses moyennes de celui-ci sont supérieures à la vitesse du mouvement permanent.

Pour justifier l'hypothèse de la résistance proportionnelle à la vitesse (*cf.* la Note M), nous avons disposé sous l'obstacle une résistance additionnelle réglable, constituée par une cage, en métal déployé, garnie de paille d'aluminium. On retrouve ainsi les diagrammes théoriques $(r, t)$, $(p, t)$, où l'on a posé : $p = 1 - (t^2 + r^2)$.

La figure ci-contre donne les courbes $r_0(\gamma)$ et $t_0(\gamma)$, $\gamma = 2\pi^2 l/g\mathrm{T}^2$, où $r_0$ et $t_0$ sont les valeurs de $r$ et $t$ pour une résistance nulle.

On a figuré aussi sur le graphique les points expérimentaux.

L'accord de la théorie avec l'expérience est très satisfaisant pour les valeurs un peu grandes de T, $l$, $h'$ ; on voit aussi que les prévisions du calcul sont mieux vérifiées pour la courbe $t$ que pour la courbe $r$.

A noter que nos essais couvrent la gamme des variations des paramètres ci-après : $0{,}8^s \leq \mathrm{T} \leq 1{,}8^s$; $58{,}3\ \mathrm{cm} \leq l \leq 175\ \mathrm{cm}$; $20\ \mathrm{cm} \leq h \leq 30\ \mathrm{cm}$; $8{,}5\ \mathrm{cm} \leq h' \leq 30\ \mathrm{cm}$; $0{,}8\ \mathrm{cm} \leq 2a_1 \leq 7{,}7\ \mathrm{cm}$.

Le dispositif et la technique, parfois délicate, d'observation et de mesure, seront décrites en détail dans une autre publication.

HYDRAULIQUE. — *Influence de la perte de charge sur les surpressions prenant naissance dans un canal de fuite en charge.* Note (*) de MM. **Léopold Escande** et **Jean Nougaro**, transmise par M. Charles Camichel.

Étude analytique des grands coups de bélier produits par l'arrêt du débit dans un canal de fuite fonctionnant en charge, sans adjonction de cheminée d'équilibre, en tenant compte des pertes de charge.

(*) Séance du 2 février 1953.

Dans deux Notes précédentes (¹), nous avons étudié les surpressions prenant naissance dans un canal de fuite comportant ou non un dispositif d'entrée d'air, sans tenir compte de la perte de charge dans le canal d'amenée, en supposant l'arrêt des turbines d'abord instantané, puis effectué linéairement en une durée $\tau$. Dans la présente Note, nous exposons les résultats obtenus en tenant compte de la perte de charge dans le canal de fuite : $P = b^2 W^2$. Nous conservons les mêmes notations que dans les Notes précédentes.

1° *Aucun dispositif d'aération; fermeture instantanée.* — Une cavité prend naissance et augmente jusqu'à l'instant $t_1$ où son volume devient $\Omega_1$; en posant $y_0 + y_a = c^2$, on a

$$t_1 = \frac{L}{gcb} \operatorname{arc\,tg}\left(\frac{b}{c} W_0\right), \tag{1}$$

$$\Omega_1 = \frac{fL}{2gb^2} \operatorname{Log}\left(1 + \frac{b^2}{c^2} W_0^2\right). \tag{2}$$

La cavité diminue ensuite et sa fermeture s'achève à un instant $t_1 + t_2$ tel que

$$t_1 + t_2 = 2t_1 + \frac{L}{2gcb} \operatorname{Log} \frac{c - bW_2}{c + bW_2}, \tag{3}$$

$W_2$ désignant la vitesse avec laquelle se referme la cavité à l'instant $t_1 + t_2$, vitesse donnée par l'expression

$$W_2 = \frac{W_0}{\sqrt{1 + \dfrac{P_0}{y_0 + y_a}}}. \tag{4}$$

La suppression qui s'établit alors est maximum et a pour valeur

$$\xi_M = \frac{aW_2}{g}. \tag{5}$$

La perte de charge réduit la surpression, très légèrement d'ailleurs.

2° *Aucun dispositif d'aération (arrêt linéaire de durée $\tau$).* — En faisant les mêmes hypothèses que dans les Notes précédentes, on trouve pour $t_1$ la même valeur que ci-dessus, $\Omega_1$ devenant :

$$\Omega_1 = \frac{fL}{2gb^2} \operatorname{Log}\left(1 + \frac{b^2}{c^2} W_0^2\right) - \frac{Q_0 \tau}{2}, \tag{6}$$

$\xi_M$ est toujours donné par l'expression (5), avec :

$$W_2 = W_0 \sqrt{\frac{y_0 + y_a}{P_0} \frac{(y_0 + y_a)\left(1 - e^{-\frac{g P_0 \tau}{L W_0}}\right) + P_0}{y_0 + y_a + P_0}}. \tag{7}$$

(¹) *Comptes rendus*, 234 1952, p. 1949.

3° *Clapet* (*arrêt instantané*). — Avec le dispositif de clapet imaginé par M. A. Caquot, l'air extérieur pénètre dans le canal et la poche d'air atteint, à l'instant $t_1$, son volume maximum $\Omega_1$; $t_1$ et $\Omega_1$ sont donnés respectivement par les expressions (1) et (2), à condition de prendre pour $c^2$ la nouvelle valeur $c^2 = y_0$.

La cavité se referme, l'air se comprime et la poche atteint à l'instant $t_1 + t_2$ un volume minimum $\Omega_2$ dont le calcul analytique ne peut être effectué de façon rigoureuse mais qu'une méthode graphique permet de déterminer avec précision. On en déduit la surpression maximum, en appliquant la loi de Mariotte. Ici encore, les applications numériques montrent que la surpression est réduite, dans une proportion d'ailleurs très faible, par la perte de charge.

4° *Clapet* (*arrêt linéaire de durée* $\tau$). — Le calcul est identique à celui qui correspond au cas de la fermeture instantanée, sous réserve de tenir compte du fait que le volume maximum de la poche d'air est diminué, vis-à-vis du cas précédent, de la quantité $(Q_0 \tau/2)$.

5° *Puits d'aération* (*arrêt instantané*). — $t_1$ et $\Omega_1$ se déterminent comme dans le cas du clapet.

La cavité se referme à l'instant $t_1 + t_2$, le courant de retour ayant alors la vitesse $W_2$; $t_2$ et $W_2$ sont encore donnés respectivement par les relations (3) et (4), en prenant pour $c^2$ la valeur $c^2 = y_0$.

Un déversement se produit, avec un débit initial $fW_2$, engendrant une surpression maximum

$$\zeta_M = h + \frac{f^2 W_2^2}{2gm^2 s^2}. \tag{8}$$

Le déversement s'arrête à l'instant $t_1 + t_2 + t_3$, défini par

$$t_3 = \frac{LK}{gh} \operatorname{arc\,tg} \frac{W_2}{K}, \tag{9}$$

avec

$$K = \sqrt{\frac{h}{b^2 + \dfrac{f^2}{2gm^2 s^2}}} \tag{10}$$

Le volume total déversé $\Omega'$ a pour valeur

$$\Omega' = \frac{fL}{2g\left(b^2 + \dfrac{f^2}{2gm^2 s^2}\right)} \operatorname{Log}\left[1 + \left(b^2 + \frac{f^2}{2gm^2 s^2}\right)\frac{W_2^2}{h}\right]. \tag{11}$$

Les applications numériques montrent que la perte de charge réduit légèrement la surpression et le volume déversé.

6° *Puits d'aération* (*arrêt linéaire de durée* $\tau$). — $t_1$ se calcule comme dans le cas précédent; pour $\Omega_1$, il convient de retrancher $Q_0 \tau/2$ de la valeur précédente.

L'expression de la vitesse $W_2$ devient la suivante

$$W_2 = W_0 \sqrt{\frac{\gamma_0}{P_0}\,\frac{1+\frac{P_0}{\gamma_0}-e^{\frac{gP_0}{LW_0}}}{1+\frac{P_0}{\gamma_0}}} \tag{12}$$

la surpression $\xi_M$ est toujours donnée par l'expression 5, et le volume déversé $\Omega'$ par la relation

$$\Omega' = \frac{fL}{2g\left(b^2+\frac{f^2}{2gm^2s^2}\right)}\,\mathrm{Log}\left[1+\left(b^2+\frac{f^2}{2gm^2s^2}\right)\frac{W_2^2}{h}\right]. \tag{13}$$

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur les termes séculaires du développement des grands axes par rapport aux masses.* Note de M. **Jean Meffroy**, présentée par M. Jean Chazy.

Dans le développement des grands axes des planètes suivant les puissances des masses, et sauf cas de commensurabilité, les termes de degré 1 sont périodiques, aucun n'est séculaire : c'est le théorème de Laplace et Lagrange; les termes de degré 2 sont périodiques ou séculaires mixtes, aucun n'est séculaire pur : c'est le théorème de Poisson. On indique ici (par une expression nette) que certains termes de degré 3 sont séculaires purs.

1. Nous considérons le Soleil et deux planètes. Nous rapportons la planète troublée P au Soleil et la planète troublante P′ au centre de gravité du Soleil et de P. Nous désignons par $m$ la masse, par L, G, Θ, $l$, $g$, θ, $a$, $n$ les éléments de P, et par les mêmes lettres accentuées la masse et les éléments de P′. R désignant la fonction perturbatrice, nous posons

$$R = m'\sum_{p=1}^{\infty} R_p m'^p, \qquad \text{avec} \quad R_1 = \sum_{\alpha,\beta}\left[M_{\alpha,\beta}\sin(\alpha l+\beta l')+N_{\alpha,\beta}\cos(\alpha l+\beta l')\right],$$

$m$ et $m'$ ne figurant pas dans les coefficients $R_p$. Posons enfin $A = \alpha n+\beta n'$.

2. De la relation $L = \sqrt{\mu a} = \sqrt{f(1+m)a}$, la masse du Soleil étant 1, on tire

$$\delta^3 a = \frac{da}{dL}\,\delta^3 L + \frac{d^2a}{dL^2}\,\delta L\,\delta^2 L.$$

Les termes séculaires purs de $\delta^3 a$ proviennent donc de $\delta^3 L$ ou du produit $\delta L\,\delta^2 L$.

1° Les intégrales provenant de $\delta^3 L$ ont toutes l'une des sept formes

$$\int g\,dt\int f\,dt; \qquad \int g\,dt\int dt\int f\,dt; \qquad \int h\,dt\int g\,dt\int f\,dt;$$

$$\int h\,dt\int g\,dt\int dt\int f\,dt; \qquad \int h\,dt\left(\int f\,dt\times\int g\,dt\right);$$

$$\int h\,dt\left(\int f\,dt\times\int dt\int g\,dt\right); \qquad \int h\,dt\left(\int dt\int f\,dt\times\int dt\int g\,dt\right).$$

Les deux premières intégrales donnent naissance à des termes en $mm'^2 t$ et $m^2 m' t$, mais qui se détruisent les uns et les autres.

Les cinq intégrales suivantes se divisent en un certain nombre de familles et donnent naissance à des termes en $m'^3 t$, $mm'^2 t$, $m^2 m' t$, et $m'^3 t^2$, $mm'^2 t^2$, $m^2 m' t^2$.

Les termes en $t^2$ figurent dans des séries doubles étendues aux entiers $\alpha'$, $\beta'$, et se détruisent deux à deux à l'intérieur de chaque famille.

Les termes en $t$ figurent dans des séries doubles étendues aux entiers $\alpha'$, $\beta'$ et dans des séries quadruples étendues aux entiers $\alpha$, $\beta$, $\alpha'$, $\beta'$. Les termes en $t$ qui figurent dans des séries quadruples se détruisent à l'intérieur de chaque famille, à l'exception de ceux qui proviennent des intégrales

$$\int \frac{\partial^2 \mathrm{R}'}{\partial t^2}\,dt \int (\partial \mathrm{L})^2\,dt \quad \text{et} \quad \int \frac{\partial^2 \mathrm{R}'}{\partial t\,\partial l'}\,dt \int (\partial \mathrm{L}')^2\,dt,$$

$\int (\partial \mathrm{L})^2\,dt$ et $\int (\partial \mathrm{L}')^2\,dt$ étant les contributions respectives de $\partial \mathrm{L}$ et $\partial \mathrm{L}'$ dans les développements de $\partial^2 l$ et $\partial^2 l'$. Quant aux termes en $t$ qui figurent dans des séries doubles, les uns se détruisent, d'autres subsistent.

Les termes séculaires purs de $\partial^3 \mathrm{L}$ ont pour expression analytique, avec

$$\mathrm{N} = \mathrm{N}_{0,0}; \qquad \mathrm{M}' = \mathrm{M}_{\alpha',\beta'}; \qquad \mathrm{N}' = \mathrm{N}_{\alpha',\beta'}; \qquad \mathrm{M}'' = \mathrm{M}_{\alpha+\alpha',\beta+\beta'}; \qquad \mathrm{A}' = \alpha' n + \beta' n';$$

$$\mathrm{S} = \frac{\mathrm{M}^2 + \mathrm{N}^2}{2}; \qquad |\mathrm{S}', \mathrm{N}| = \frac{\mathrm{D}(\mathrm{S}', \mathrm{N})}{\mathrm{D}(\mathrm{G}, g)} + \frac{\mathrm{D}(\mathrm{S}', \mathrm{N})}{\mathrm{D}(\Theta, \theta)}; \qquad |\mathrm{S}', \mathrm{N}|' = \frac{\mathrm{D}(\mathrm{S}', \mathrm{N})}{\mathrm{D}(\mathrm{G}', g')} + \frac{\mathrm{D}(\mathrm{S}', \mathrm{N})}{\mathrm{D}(\Theta', \theta')};$$

$$\begin{aligned}
(1)\qquad & m'^3 \frac{t}{2}\left[\sum_{\alpha',\beta'} \frac{\alpha'}{\mathrm{A}'^2}\left(\left|\,|\mathrm{M}', \mathrm{N}'|, \mathrm{N}\right| + \alpha'\left|\frac{\partial \mathrm{S}'}{\partial \mathrm{L}}, \mathrm{N}\right| - 2\frac{dn}{d\mathrm{L}}\frac{\alpha'^2}{\mathrm{A}'}|\mathrm{S}', \mathrm{N}|\right)\right. \\
& \qquad \left. + \frac{1}{4}\frac{d^2 n}{d\mathrm{L}^2}\sum_{\alpha,\beta,\alpha',\beta'} \frac{\alpha\alpha'(\alpha+\alpha')^2}{\mathrm{A}\mathrm{A}'(\mathrm{A}+\mathrm{A}')}\mathrm{M}\mathrm{M}'\mathrm{M}''\right] \\
& + mm'^2 \frac{t}{2}\left[\sum_{\alpha',\beta'} \frac{\alpha'}{\mathrm{A}'^2}\left\{\left(\left|\,|\mathrm{M}', \mathrm{N}'|, \mathrm{N}\right|' + \left|\,|\mathrm{M}', \mathrm{N}'|', \mathrm{N}\right|\right) + \alpha'\left|\frac{\partial \mathrm{S}'}{\partial \mathrm{L}}, \mathrm{N}\right|'\right.\right. \\
& \qquad \left.\left. + \beta'\left|\frac{\partial \mathrm{S}'}{\partial \mathrm{L}'}, \mathrm{N}\right| - 2\frac{dn}{d\mathrm{L}}\frac{\alpha'^2}{\mathrm{A}'}|\mathrm{S}', \mathrm{N}|' - 2\frac{dn'}{d\mathrm{L}'}\frac{\beta'^2}{\mathrm{A}'}|\mathrm{S}', \mathrm{N}|\right\}\right] \\
& + m^2 m' \frac{t}{2}\left[\sum_{\alpha',\beta'} \frac{\alpha'}{\mathrm{A}'^2}\left(\left|\,|\mathrm{M}', \mathrm{N}'|', \mathrm{N}\right|' + \beta'\left|\frac{\partial \mathrm{S}'}{\partial \mathrm{L}'}, \mathrm{N}\right|' - 2\frac{dn'}{d\mathrm{L}'}\frac{\beta'^2}{\mathrm{A}'}|\mathrm{S}', \mathrm{N}|'\right)\right. \\
& \qquad \left. + \frac{1}{4}\frac{d^2 n'}{d\mathrm{L}'^2}\sum_{\alpha,\beta,\alpha',\beta'} \frac{\beta\beta'(\alpha+\alpha')(\beta+\beta')}{\mathrm{A}\mathrm{A}'(\mathrm{A}+\mathrm{A}')}\mathrm{M}\mathrm{M}'\mathrm{M}''\right].
\end{aligned}$$

2° Les intégrales provenant du produit $\partial \mathrm{L}\,\partial^2 \mathrm{L}$ ont toutes l'une des deux formes

$$\int h\,dt \times \left(\int g\,dt \int f\,dt\right), \qquad \int h\,dt \times \left(\int g\,dt \int dt \int f\,dt\right).$$

Elles donnent naissance à des termes en $m'^3 t$ et $mm'^2 t$ qui subsistent, chacun de ces termes résultant de la multiplication d'un terme de $\partial \mathrm{L}$ par un terme séculaire mixte de $\partial^2 \mathrm{L}$ de même partie périodique.

Les termes séculaires purs du produit $\partial L\,\delta^2 L$ ont pour expression analytique

$$(2) \qquad m'^3 \frac{t}{2} \sum_{\alpha', \beta'} \frac{\alpha'^2}{A'^2} |S', N| + m m'^2 \frac{t}{2} \sum_{\alpha', \beta'} \frac{\alpha'^2}{A'^2} |S', N|'.$$

C'est, sous une autre forme, l'expression de Haretu, et aussi celle d'Eginitis (¹). Ces deux auteurs ont ainsi formé la partie séculaire pure du produit $\partial L\,\delta^2 L$, mais ont laissé échapper les termes séculaires purs de $\delta^3 L$.

3° Dans le cas particulier du mouvement rectiligne, dont nous avons fait une étude directe, les seuls termes séculaires purs qui apparaissent sont des termes en $t^2$. Comme dans le mouvement dans l'espace, ils sont introduits par les intégrales de $\delta^3 L$ et se détruisent deux à deux à l'intérieur de chaque famille. Quant aux intégrales du produit $\partial L \partial^2 L$, elles n'introduisent aucun terme séculaire pur : $\delta^3 a$ n'a donc pas de termes séculaires purs. On le voit d'ailleurs immédiatement sur les formules (1) et (2), dans lesquelles les M sont nuls et les N fonctions de L et L′ seulement.

OPTIQUE ASTRONOMIQUE. — *Les conditions micrométéorologiques de l'observation télescopique; tentative pour les améliorer.* Note de M. **André Couder**, présentée par M. André Danjon.

On sait que le défaut d'homogénéité optique de l'atmosphère trouble les images télescopiques à un degré plus grave, en général, que les imperfections des instruments. Les procédés d'examen dont on dispose pour analyser l'image agitée permettent de localiser l'origine des perturbations. Des aspects très différents caractérisent l'effet des couches troublantes situées à une altitude élevée, qui produisent la turbulence atmosphérique proprement dite et, d'autre part, les défauts d'homogénéité de l'air au voisinage de la coupole, à l'intérieur de celle-ci et dans l'instrument lui-même. Dans l'observation nocturne, c'est lorsque le vent au sol est nul, circonstance souvent favorable à une agitation lointaine faible, qu'on discerne le plus aisément l'aspect des troubles locaux et qu'on peut le mieux apprécier leur gravité. L'ouverture de la coupole est le siège d'une circulation complexe, due à l'excès de la température intérieure, où les vitesses sont de l'ordre du mètre par seconde. Les pièces de grande masse du télescope présentent une température superficielle souvent supérieure de plusieurs degrés à celle de l'air. On voit s'élever au-dessus d'elles des courants d'air chaud turbulents qui passent, avec des vitesses de l'ordre du décimètre par seconde, à travers le faisceau optique, où ils introduisent des différences locales de marche dépassant communément une demi-onde.

(¹) Haretu, *Ann. Observ. Paris*, **18**, 1885; Eginitis, *ibid.*, **19**, 1889.

Depuis longtemps, les observateurs usent de moyens qui permettent de diminuer l'échauffement diurne et de hâter le refroidissement au début de la nuit. D'autre part, dans un télescope construit en 1931, j'ai cherché à isoler des courants chauds le volume occupé par le faisceau en l'enfermant dans un tube léger fait de matériaux isolants et de faible capacité calorifique, placé à l'intérieur de la charpente métallique. Ces divers moyens sont utiles, mais laissent désirer des résultats plus complets. Je décris ici les dispositions nouvelles qui sont introduites dans la construction et l'installation du télescope de 193 cm destiné à l'Observatoire de Haute-Provence.

1. On se propose de détruire complètement la convection naturelle en lui substituant une circulation forcée. Le faisceau optique est dirigé suivant l'axe d'un jet d'air prélevé à l'extérieur de la coupole et conduit jusqu'au miroir du télescope lui-même. Les différents organes qui canalisent ce jet constituent une tuyère à peu près de révolution autour de l'axe optique; la vitesse axiale est maxima à l'entrée de la coupole; elle décroît progressivement le long du tube du télescope et ne s'annule qu'à une très faible distance du miroir. Voici comment il a paru possible de concilier ce programme avec les exigences qui résultent d'autres considérations, tout en laissant possible de revenir, quand il conviendra, aux conditions habituelles de l'observation.

2. L'ouverture de la coupole n'est plus, comme d'ordinaire, une fente étendue du zénith à l'horizon : des volets la limitent de telle sorte que sa hauteur soit égale à sa largeur. Des ventilateurs sont installés dans d'autres ouvertures de la paroi de la coupole; ils créent dans son intérieur une dépression en refoulant l'air au dehors (dans l'azimut opposé à celui où l'on observe). A l'égard de l'atmosphère extérieure, l'ouverture d'observation constitue un « puits » où règne un écoulement dont le régime est bien déterminée. Les bords du trou portent des garnitures arrondies, constituant une courte buse, destinées à réduire un peu la contraction et à conserver la régularité de l'écoulement en présence d'un faible vent transversal. Une vitesse sur l'axe pouvant atteindre 2,5 m/s paraît nécessaire pour détruire la convection naturelle. Comme il faut surmonter l'effet de « tirage » dû à l'excès de la température intérieure, la dépression que les ventilateurs doivent créer est voisine de 0,6 mm d'eau.

3. Le tube du télescope s'ouvre à peu de distance du plan de l'ouverture; son diamètre est inférieur à la section contractée de la veine gazeuse, dont son bord tranchant prélève la partie centrale, tandis que le reste se disperse dans le volume de la coupole. La paroi du tube est double : l'extérieure, étanche, est faite de matériaux rigides; l'intérieure, poreuse, d'une simple toile. Ces parois et les cloisons terminales délimitent un volume dans lequel de petits ventilateurs, refoulant vers l'extérieur, créent une

dépression. L'air qui a pénétré dans le tube intérieur filtre donc à travers toute sa surface et fuit latéralement le volume occupé par le faisceau lumineux; corrélativement, la vitesse axiale diminue progressivement du haut en bas. Dans ce courant régulier, la présence du support du miroir secondaire introduit inévitablement un sillage turbulent. On peut espérer que ce remous sera peu nuisible parce que le trajet des rayons dans son intérieur est court et parce que, vu la vitesse de l'air, les variations de pression sont très faibles : les écarts de température y sont seulement de l'ordre du millième de degré.

4. La température d'un grand miroir de télescope étant d'ordinaire supérieure de 2 ou 3° à celle de l'air, on observe à sa surface une couche de convection très active qui prend parfois l'organisation régulière d'un système de tourbillons cellulaires de Bénard. On cherche ici à réduire l'épaisseur de cette couche en produisant un écoulement radial de l'air. Pour cela, un collecteur sous dépression est disposé autour du miroir; il présente une fente circulaire qui s'ouvre au voisinage immédiat du contour de la surface optique. Un second dispositif équivalent entoure l'ouverture centrale du miroir. Les précautions nécessaires sont prises pour que celle-ci ne donne pas lieu à une rentrée d'air.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les potentiels de la mécanique ondulatoire du photon et les interactions entre particules électrisées.* Note de M. **Serge Slansky**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une modification des opérateurs entrant dans les expressions des potentiels du photon permet d'éliminer le terme infini dit « potentiel de coïncidence » dans les interactions électrostatiques par échange de photons longitudinaux. Ce résultat rend vraisemblable l'existence du photon « pseudoscalaire » de spin O.

Les potentiels de la mécanique ondulatoire du photon sont définis à partir de la transition faisant passer le photon de l'état défini par la fonction d'onde $\Psi$ à un état d'annihilation décrit par la fonction d'onde $\Psi^0$, ce qui donne des expressions de la forme

$$(1) \qquad V = \Psi^0 (V)_{op} \Psi, \qquad \vec{A} = \Psi^0 \left(\vec{A}\right)_{op} \Psi.$$

Les opérateurs $V_{(op)}$ et $A_{(op)}$ généralement utilisés sont

$$(2) \qquad V_{(op)} = \frac{1}{2} K (\mathcal{B}_4 - \mathcal{A}_4), \qquad \vec{A}_{(op)} = \frac{1}{2} K \left(\mathcal{B}_4 \vec{\mathcal{A}} - \mathcal{A}_4 \vec{\mathcal{B}}\right).$$

Les $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ étant des matrices du 16$^e$ rang déduites des matrices de Dirac par

fusion (¹), la constante K étant liée à la masse du photon par

$$K = \frac{h}{4\pi\sqrt{\mu_0}}; \tag{3}$$

Sans changer la valeur des champs $(\vec{E}, \vec{H})$, on pourrait remplacer les potentiels $(V, \vec{A})$ par $(V + V', \vec{A} + \vec{A}')$, à condition que le quadrivecteur $(\vec{A}', V')$ soit un gradient d'espace-temps.

Nous supposerons ici que les potentiels supplémentaires $(\vec{A}', V')$ sont définis d'une manière analogue à (1) à l'aide d'opérateurs de la forme suivante :

$$\begin{cases} V'_{(op)} = \frac{1}{2} K (i\mathcal{B}_4\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3 + i\mathcal{A}_4\mathcal{B}_1\mathcal{B}_2\mathcal{B}_3), \\ A'_{(op)} = \frac{1}{2} K (i\mathcal{B}_4\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3 + i\mathcal{A}_4\mathcal{B}_2\mathcal{B}_3), \ \ldots, \end{cases} \tag{4}$$

C étant une certaine constante (que nous pourrions au besoin considérer comme un pseudoscalaire). En introduisant les grandeurs $\vec{U}$, $U_t$ qui s'introduisent dans la description des ondes non maxwelliennes nous pourrons écrire les nouveaux potentiels sous la forme

$$\mathcal{V} = V + CU_t, \qquad \vec{\mathcal{A}} = \vec{A} + C\vec{U}. \tag{5}$$

Les expressions considérées ici de $\vec{A}'$ et $V'$ s'annulent dans le cas des ondes du type maxwellien.

Considérons maintenant l'interaction entre électron et photon, qui fait intervenir un opérateur du type $-e(V.1 - \vec{\alpha}.\vec{A})$. Supposons qu'on ajoute aux potentiels $(V, \vec{A})$ définis par les opérateurs (2) les potentiels $(V', \vec{A}')$ définis par les opérateurs (4).

Dans l'expression des éléments de matrice de transition relatifs à l'émission ou l'absorption du photon, rien ne sera changé en ce qui concerne les ondes du type Maxwellien, et en particulier les résultats classiques où l'on ne fait intervenir que les ondes transversales restent valables, mais en outre il y aura possibilité d'émission d'ondes « non-maxwelliennes ». Il pourra en résulter une modification des interactions entre particules électrisées par l'intermédiaire des ondes longitudinales. Lorsqu'on ne considère que les ondes maxwelliennes, on sait que l'élément de matrice de transition correspondant à l'échange d'une quantité de mouvement $\vec{k}h/2\pi$ entre deux particules de charges $e_1$ et $e_2$ par

(¹) L. de Broglie, *Mécanique ondulatoire du photon et théorie quantique des champs*, Gauthier-Villars, Paris, 1949.

l'intermédiaire d'un photon de masse $\mu_0 = (k_0 h/2\pi c)$ est, à l'approximation quasi-statique, de la forme

$$(6) \qquad H_{if} = e_1 e_2 \left[ \left(\frac{1}{k^2}\right) - \left(\frac{1}{k_0^2}\right) \right] \qquad \left(k^2 = k_0^2 + \left|\vec{k}\right|^2\right).$$

Reprenons le calcul en considérant un photon non-maxwellien, avec le potentiel V′ introduit plus haut. A l'approximation quasi-statique, l'élément de matrice de transition pourra se mettre sous la forme

$$-2C^2 e_1 e_2 |U_t|^2 \left(\frac{2\pi}{khc}\right).$$

En tenant compte que pour une onde (non-maxwellienne) normée dans un volume unité on a

$$|U_t| = \left(\frac{k}{k_0}\right)\sqrt{\frac{2k_0}{k}},$$

nous obtenons l'expression

$$(7) \qquad H_{if}^{(NM)} = -\frac{8\pi C^2}{hk_0}$$

Pour annuler le terme en $(1/k_0^2)$ dans l'élément de matrice total obtenu en ajoutant les expressions (6) et (7), il suffit de poser

$$C^2 = \frac{hC}{8\pi k_0} = \frac{h^2}{16\pi^2 \mu_0} = -K^2,$$

c'est-à-dire $C = iK$.

On sait que dans l'expression (6) le terme en $(1/k^2)$ s'interprète par l'existence entre les deux particules d'un potentiel quasi-coulombien en $e^{-k_0 r}/r$, tandis que le terme en $(1/k_0^2)$ correspond à un « potentiel de coïncidence » en $\delta\left(\vec{r}\right)/k_0^2$ qui ne correspond à rien dans l'électromagnétisme classique et tend vers l'infini lorsqu'on fait tendre vers zéro la masse du photon. Par conséquent, l'expression obtenue en éliminant le terme en $1/k_0^2$, grâce au remplacement, dans l'interaction électron-photon, du potentiel V par $(V + iKU_t)$, paraît plus acceptable que l'expression primitive (6) déduite du potentiel V seul. Il paraît donc vraisemblable que dans les processus où interviennent les ondes longitudinales, le « photon non-Maxwellien » (ou encore « pseudo-scalaire ») de spin o puisse apparaître en plus du photon « Maxwellien longitudinal », ce qui confirme l'idée qu'une théorie complète du photon doit faire intervenir toutes les composantes de la fonction d'onde, et pas seulement celles qui ont leur équivalent dans l'électromagnétisme classique (²).

(²) B. Kwal, *J. Phys., Rad.*, 8e série, 10, 1949, p. 189.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur l'échange de chaleur par conduction d'un système à un autre.* Note de M. **Kyrille Popoff**, présentée par M. Maurice Roy.

Soit un système adiabatiquement isolé dont l'état, autour de l'état stable, est complètement défini par les variables $x_i (i = 1, 2, \ldots, n)$ et soit S l'entropie du système, réduite à ses termes de second degré. L'on a

$$\dot{S} = -\sum_{ik} g_{ik} x_i \dot{x}_k, \qquad \text{avec} \quad g_{ik} = g_{ki},$$

où le point sur une variable désigne la dérivée totale par rapport au temps $t$.

Dans un Mémoire récent (1) nous avons montré que les relations phénoménologiques d'Onsager sont des intégrales premières du système

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} = X_i, \qquad \text{avec} \quad X_i = -\frac{\partial \dot{S}}{\partial \dot{x}_i}. \tag{1}$$

Nous allons montrer que l'hypothèse de Fourier sur le transport de la chaleur découle des équations (1).

Considérons un système de deux plaques cylindriques, mises en contact thermique par leurs faces et adiabatiquement isolées du reste par une couche imperméable à la chaleur. Soient $m_1$ la masse (*par unité de surface de contact*), $T_1$ la température absolue, $c_1$ la chaleur spécifique de la première plaque, et $m_2$, $T_2$, $c_2$ les données correspondant à la seconde, $T_0$ la température du système après l'établissement de l'équilibre thermique. Nous admettons que l'épaisseur des plaques est assez faible pour que la température de chacune reste sensiblement uniforme à chaque instant. En désignant par $Q_1$ la chaleur empruntée par la première plaque à la seconde pour arriver à l'équilibre thermique, et par $Q_2$ la quantité correspondante pour la seconde plaque, on a

$$Q_1 + Q_2 = 0, \qquad Q_1 = m_1 c_1 (T_1 - T_0) = m_1 c_1 \Delta T_1, \qquad Q_2 = m_2 c_2 (T_2 - T_0) = m_2 c_2 \Delta T_2,$$

d'où l'on tire

$$m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2 = T_0 (m_1 c_1 + m_2 c_2) \tag{2}$$

et

$$Q_1 = \frac{m_1 c_1 . m_2 c_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} (T_1 - T_2). \tag{3}$$

On aura ainsi, pour $dS$, correspondant à l'intervalle de temps $dt$ et à l'unité de surface de contact thermique, en ne retenant que les termes du second ordre,

$$dS = \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = -\frac{T_1 - T_2}{T_0^2} dQ_1,$$

(1) *Z. A. M. P.*, 3, 1952, p. 42-51.

ce qu'on peut écrire, eu égard à la formule (3),

$$\dot{S} = -\frac{1}{T_0^2}\frac{m_1c_1 + m_2c_2}{m_1c_1 . m_2c_2} Q_1\dot{Q}_1 = -aQ_1\dot{Q}_1. \tag{4}$$

Au *flux* (²) de chaleur $\dot{Q}_1$ correspond ainsi la *force* $aQ_1$ et les équations (1) se réduisent à l'équation unique

$$\frac{d^2Q_1}{dt^2} = aQ_1, \tag{5}$$

dont l'intégrale est de la forme $Q_1 = \beta e^{rt}$.

Pour $r$, on a ici deux valeurs $\pm\sqrt{a}$, la valeur $-\sqrt{a}$ correspondant seulement au problème physique, car $Q_1$ tend vers zéro pour $t \to +\infty$. On a donc

$$Q_1 = \beta e^{-\sqrt{a}t}, \quad \dot{Q}_1 = -\sqrt{a}\,\beta e^{-\sqrt{a}t} = -\sqrt{a}\,Q_1, \qquad \text{avec} \quad \beta = Q_1^0 \quad \text{pour} \quad t = 0. \tag{6}$$

Avec la valeur de $Q_1$ de la formule (3) et de $a$ de la formule (4) l'on obtient l'expression du *flux*, correspondant à la formule de Fourier,

$$\dot{Q}_1 = -\frac{1}{T_0}\left(\frac{m_1c_1 . m_2c_2}{m_1c_1 + m_2c_2}\right)^{\frac{1}{2}}(T_1 - T_2). \tag{7}$$

Pour tenir compte de la conductibilité finie des plaques, on vérifiera qu'il suffit d'exprimer $Q_1$ et $Q_2$ sous la forme $Q_1 = m_1c_1\lambda_1\Delta T_1$, $Q_2 = m_2c_2\lambda_2\Delta T_2$; avec $Q_1 + Q_2 = 0$ et $T_i = T_0 + \lambda_i\Delta T_1$ aux dénominateurs de $d\mathrm{S}$, ce qui donne, au lieu de (3) et (7),

$$Q_1 = \frac{m_1c_1\lambda_1 . m_2c_2\lambda_2}{m_1c_1\lambda_1 + m_2c_2\lambda_2}(T_1 - T_2), \tag{3 bis}$$

$$\dot{Q}_1 = -\left(\frac{m_1c_1 + m_2c_2}{m_1c_1 . m_2c_2}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{m_1c_1\lambda_1 . m_2c_2\lambda_2}{m_1c_1\lambda_1 + m_2c_2\lambda_2}\frac{T_1 - T_2}{T_0}. \tag{7 bis}$$

ÉLECTRICITÉ. — *Sur les propriétés électriques du caoutchouc.* Note de M. **Jean Granier**, présentée par M. Jean Cabannes.

Les déformations mécaniques font beaucoup varier les propriétés électriques du caoutchouc.

1° Si l'on comprime entre deux plateaux parallèles jouant le rôle d'électrodes une plaque relativement épaisse de caoutchouc, on observe que sa conductance en courant continu, sa constante diélectrique à la fréquence 1000 et son angle de perte à cette même fréquence diminuent notablement lorsque la pression augmente. Voici, par exemple, quelques nombres relevés à 20° C sur un échantillon relativement conducteur de caoutchouc non vulcanisé (diamètre des électrodes, 45 mm) :

(²) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 648.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Force appliquée (kg)..... | 0 | 100 | 300 | 500 | 700 |
| Épaisseur (mm)..... | 3,55 | 3,25 | 2,7 | 2,2 | 1,6 |
| Résistance (MΩ)..... | 2,4 | 4,5 | 28 | 102 | 330 |
| Constante diélectrique.... | 16 | 12,5 | 9 | 7,2 | 6,3 |
| Angle de perte (rad)..... | 0,44 | 0,37 | 0,24 | 0,13 | 0,085 |

2° Dans une autre série d'expériences, le caoutchouc, au lieu d'être comprimé, travaillait au cisaillement; le condensateur d'essai comportait une électrode médiane, deux plaques de caoutchouc et deux électrodes extérieures réunies entre elles. Deux forces égales et opposées, parallèles aux plaques de caoutchouc, étaient appliquées l'une à l'électrode intérieure, l'autre au bloc constitué par les électrodes extérieures; voici quelques résultats relatifs à du caoutchouc non vulcanisé :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Force appliquée (kg)..... | 0 | 50 | 100 | 150 |
| Angle de perte (rad)..... | 0,21 | 0,18 | 0,15 | 0,13 |

3° Enfin, j'ai fait travailler le caoutchouc à l'extension : un ballon de caoutchouc peu vulcanisé contenait du mercure et était immergé dans du mercure, jouant le rôle d'un condensateur sphérique; par addition de mercure à l'intérieur de ce ballon, on augmentait son diamètre et, de la quantité de mercure ainsi ajoutée, on déduisait la surface des armatures et l'épaisseur du caoutchouc (en admettant que le volume de celui-ci restait constant). On a obtenu les résultats suivants :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Surface ($cm^2$)..... | 52,8 | 80,4 | 96 | 112,5 |
| Épaisseur (mm)..... | 0,25 | 0,164 | 0,137 | 0,118 |
| Angle de perte (rad)..... | 0,046 | 0,029 | 0,020 | 0,009 |

Dans cette expérience, la constante diélectrique était voisine de 4,8 (sans que l'on puisse préciser davantage, l'épaisseur du caoutchouc n'étant pas suffisamment uniforme).

4° Ces propriétés anormales du caoutchouc disparaissent lorsque, au lieu de le placer entre deux plateaux de petit diamètre où il peut fluer sans difficulté, on le comprime dans une cavité où il lui est impossible de changer de forme; les résultats obtenus alors pour du caoutchouc non vulcanisé relativement conducteur sont, par exemple, les suivants :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Force appliquée (kg)..... | 0 | 100 | 300 | 500 | 700 |
| Constante diélectrique.... | 15,8 | 16 | 16,2 | 16,5 | 17 |
| Angle de perte (rad)..... | 0,31 | 0,32 | 0,32 | 0,32 | 0,32 |

Ces derniers résultats montrent que la cause des anomalies présentées par le caoutchouc doit être cherchée dans la déformation consécutive à la pression, et non dans cette pression elle-même. Pour de basses fréquences et des déformations aussi faibles, on ne peut guère faire intervenir la cristallisation du caoutchouc qui n'apparaît que pour des élongations supé-

rieures à 300 % ni les dipôles de la théorie de Debye. L'hypothèse la plus simple consiste donc à admettre que les ions responsables de la conductibilité en courant continu et de l'effet Maxwell-Wagner en courant alternatif éprouvent de grandes difficultés à se déplacer à travers les longues chaînes du polymère lorsque celles-ci, sous l'action d'efforts extérieurs, ont commencé à glisser les unes sur les autres; qu'il s'agisse de compression, d'extension ou de cisaillement, dès que les molécules filiformes de caoutchouc s'orientent parallèlement les unes aux autres, elles gênent le déplacement des ions, réduisant à la fois la conductibilité en courant continu, la capacité et l'angle de perte en courant alternatif.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Phénomènes électromagnétiques dans l'ionosphère : Effets croisés d'un champ magnétique constant et d'un champ électrique oscillant.* Note de MM. **Raymond Jancel** et **Théo Kahan**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie l'action d'un champ magnétique constant et d'un champ électrique oscillant sur la fonction de répartition des vitesses des électrons libres d'un gaz ionisé, par la méthode générale de l'équation de Boltzmann. Le résultat obtenu comporte, comme cas particuliers, ceux de Druyvesteyn, Chapman et Cowling, Margenau.

On considère l'ionosphère comme un mélange de deux gaz : l'un constitué par les molécules neutres ou les ions positifs de masse $m_1$ et dont la fonction de répartition des vitesses (de type maxwellien) est $f_1(v_1)$ (à la température absolue T); l'autre constitué par les électrons libres de charge $e_2$ et de masse $m_2$ dont la fonction de répartition est notée $f_2(v_2)$.

On suppose que ce milieu est soumis à l'action d'un champ magnétique constant $\vec{H}$ (champ magnétique terrestre) et d'un champ électrique oscillant $\vec{E}\cos\omega t$. Ces deux champs communiquent aux électrons libres les accélérations suivantes :

$$\frac{e_2}{m_2}\left(\vec{v}_2 \wedge \vec{H}\right) \qquad \text{et} \qquad \frac{e_2}{m_2}\vec{E}\cos\omega t = \vec{\Gamma}_2\cos\omega t.$$

On suppose, dans la suite, que l'action du champ sur les ions positifs est négligeable par rapport à celle subie par les électrons (ce qui revient à négliger le rapport $m_2/m_1$), de sorte que la fonction $f_1(v_1)$ n'est pas affectée par le champ électromagnétique.

Le problème est donc de calculer, à partir des conditions précédentes, la fonction de répartition $f_2(v_2)$ des électrons libres. On utilise l'équation générale de Boltzmann, appliquée au gaz électronique, en supposant que les chocs entre électrons peuvent être négligés.

Cette équation s'écrit alors

$$(1)\qquad \frac{\partial f_2}{\partial t}+\left[\vec{\Gamma}_2\cos\omega t+\frac{e_2}{m_2}\left(\vec{v}_2\wedge\vec{H}\right)\right]\overrightarrow{\operatorname{grad}}_{v_2}f_2=\iiint\left(f_1'f_2'-f_1f_2\right)gb\,db\,d\varepsilon\,d\vec{v}_1,$$

où $f_1'$, $f_2'$ désignent les fonctions $f_1$, $f_2$ prises pour les valeurs $v_1'$, $v_2'$; $g$ est la vitesse relative d'une molécule et d'un électron; $b$ le paramètre d'impact.

Pour résoudre cette équation on applique une méthode d'approximations successives en posant pour $f_2$ un développement de la forme suivante :

$$(2)\quad f_2=f_2^{(0)}+\left(\vec{\Gamma}_2.\vec{v}_2\right)\left(\alpha_2^{(1)}\cos\omega t+\beta_2^{(1)}\sin\omega t\right)+\left(\vec{H}\wedge\vec{\Gamma}_2\right)\vec{v}_2\left(\xi_2^{(1)}\cos\omega t+\eta_2^{(1)}\sin\omega t\right),$$

où les fonctions $f_2^{(0)}$, $\alpha_2^{(1)}$, $\beta_2^{(1)}$, $\xi_2^{(1)}$, $\eta_2^{(1)}$ ne dépendent que de $v_2$.

En portant ce développement dans l'équation (1) et en identifiant les termes scalaires d'une part, en $\vec{\Gamma}_2$ et $\left(\vec{H}\wedge\vec{\Gamma}_2\right)$ d'autre part, on obtient les équations suivantes :

$$(3)\qquad \frac{1}{3}\Gamma_2^2\cos\omega t\left[\alpha_2^{(1)}\cos\omega t+\beta_2^{(1)}\sin\omega t\right]=\frac{kT}{m_1\lambda}\frac{\partial f_2^{(0)}}{\partial v_2}+\frac{m_2v_2}{m_1\lambda}f_2^{(0)},$$

$$(4)\quad \omega v_2\left[-\alpha_2^{(1)}\sin\omega t+\beta_2^{(1)}\cos\omega t\right]+\cos\omega t\frac{\partial f_2^{(0)}}{\partial v_2}-\frac{e_2}{m_2}H^2v_2\left[\xi_2^{(1)}\cos\omega t+\eta_2^{(1)}\sin\omega t\right]=-\frac{\left(\alpha_2^{(1)}\cos\omega t+\beta_2^{(1)}\sin\omega t\right)v_2^2}{\lambda},$$

$$(5)\quad \omega\left[-\xi_2^{(1)}\sin\omega t+\eta_2^{(1)}\cos\omega t\right]+\frac{e_2}{m_2}\left[\alpha_2^{(1)}\cos\omega t+\beta_2^{(1)}\sin\omega t\right]=-\frac{\left(\xi_2^{(1)}\cos\omega t+\eta_2^{(1)}\sin\omega t\right)v_2}{\lambda}.$$

où $\lambda(v_2)$ est le libre parcours moyen de l'électron.

La moyenne de l'équation (3) sur une période donne

$$(3')\qquad \frac{\Gamma_2^2}{6}\alpha_2^{(1)}=\frac{kT}{m_1\lambda}\frac{\partial f_2^{(0)}}{\partial v_2}+\frac{m_2v_2}{m_1\lambda}f_2^{(0)}.$$

Les équations (4) et (5) fournissant chacune deux équations (en identifiant les termes en $\sin\omega t$ et $\cos\omega t$), on peut alors calculer $f_2^{(0)}$ avec l'aide de (3'). On obtient

$$(6)\qquad f_2^{(0)}=C\exp\left(-\int\frac{6\,m_2v_2\Lambda\,dv_2}{6kTA+\Gamma_2^2m_1\lambda}\right),$$

avec les relations

$$(7)\qquad \Lambda(v_2)=\left[\frac{\lambda^2\omega^2(1-z)^2+v_2^2(1+z)^2}{\lambda(1+z)}\right],$$

$$(8)\qquad z(v_2)=\frac{e_2^2H^2\lambda^2}{m_2^2(\lambda^2\omega^2+v_2^2)}.$$

Les fonctions $\alpha_2^{(1)}$, $\beta_2^{(1)}$, $\xi_2^{(1)}$, $\eta_2^{(1)}$ s'expriment alors en fonction de $f_2^{(0)}$ et de $A(v_2)$.

On voit aisément d'après (7) que si $\omega=0$ (cas d'un champ électrique constant)

$$A(v_2)=\frac{v_2^2(1+z)}{\lambda}\qquad\text{et}\qquad z=\frac{e_2^2H^2\lambda^2}{m_2^2v_2^2}$$

D'où

$$f_2^{(0)} = C \exp\left[ -\int \frac{6 m_2 v_2^3 (1+z)\, dv_2}{6kT v_2^2 (1+z) + \Gamma_2^2 m_1 \lambda^2} \right],$$

ce qui correspond à la formule donnée par Chapman et Cowling (1) dans le cas où le terme en $\Gamma_2^2$ est prépondérant par rapport à celui en $kT$.

On voit de même que si $H = 0$, $z = 0$ et $A = (\lambda^2 \omega^2 + v_2^2)/\lambda$, d'où

$$f_2^{(0)} = C \exp\left[ -\int \frac{m_2 v_2\, dv_2}{kT + \dfrac{\Gamma_2^2 m_1 \lambda^2}{6(v_2^2 + \omega^2 \lambda^2)}} \right],$$

résultat donné par Margenau (2). Ce résultat se réduit lui-même à une formule donnée auparavant par Druyvesteyn (3) dans le cas où $\omega = 0$ et si le terme $kT$ est négligeable devant le deuxième terme du dénominateur. On voit en outre que, si $kT$ est prépondérant devant le terme en $\Gamma_2^2$ (champ électrique faible ou très hautes fréquences), on retrouve un $f_2^{(0)}$ maxwellien.

Le calcul détaillé du développement de $f_2$ sera publié ultérieurement.

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Diffractographe électronique enregistreur permettant l'étude de transformations chimiques ou physiques. Applications.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Trillat** et **Noboru Takahashi**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Grâce à certaines modifications apportées aux appareils de diffraction électronique, il est possible d'enregistrer d'une façon continue, sur un film photographique, un grand nombre de changements de structure se produisant en fonction du temps, de la température ou de quelques autres facteurs.

L'on sait que les diagrammes de diffraction électronique, obtenus par transmission ou par réflexion, sont généralement d'une grande intensité et qu'ils peuvent être enregistrés par l'émulsion photographique en des temps extrêmement courts, souvent inférieurs à la seconde. Cette propriété, qui n'existe pas pour les rayons X, peut être mise à profit pour suivre d'une façon *continue* les transformations d'une substance disposée dans le diffractographe électronique et soumise dans l'appareil à des actions diverses (temps, température, action propre des électrons, etc.).

A cet effet, nous avions, dès 1935, utilisé pour l'enregistrement un film photographique que l'on déplaçait pendant la pose dans un plan perpen-

(1) Chapman et Cowling, *The mathematical theory of non-uniform Gases.*

(2) Margenau, *Phys. Rev.*, **69**, 1946, p. 508.

(3) Druyvesteyn, *Physica* **10**, 1930, p. 61 et **1**, 1934, p. 1003.

(*) Séance du 16 février 1953.

diculaire au faisceau d'électrons. Les résultats sont considérablement améliorés en masquant le film par une plaque métallique munie d'une fente fine passant par le point d'impact du faisceau électronique non diffracté, et en entraînant ce film à l'aide d'un moteur électrique muni d'un réducteur permettant d'obtenir la vitesse de déplacement la plus favorable (quelques centimètres-minute, par exemple). Des essais analogues ont été tentés aussi dans ce sens par A. Bœttcher (1). La figure 1 montre le schéma de notre dispositif.

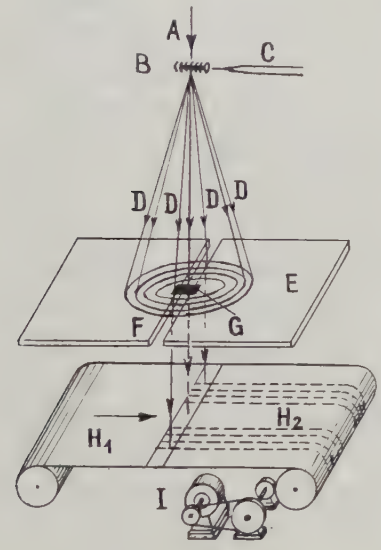



Fig. 1.

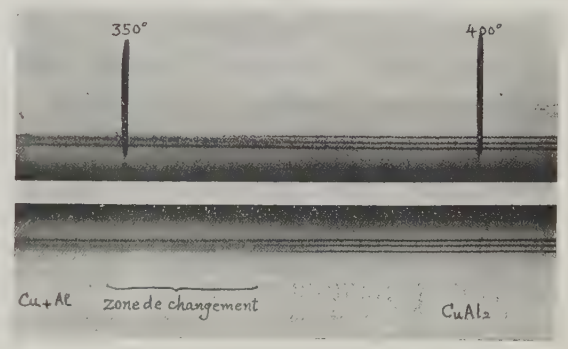



Fig. 2.

Fig. 1. — Schéma du dispositif d'enregistrement. A, faisceau électronique primaire; B, support chauffant avec la préparation; C, thermocouple; DD, faisceaux électroniques diffractés; E, plaque métallique; F, fente réglable; G, masque; $H_1$, film vierge; $H_2$, film impressionné; I, moteur d'entraînement.

Fig. 2. — Alliage Cu : 50-Al : 50. *A gauche*, réseau c. f. c. déformé; *à droite*, $CuAl_2$.

Cette méthode prend tout son intérêt lorsqu'il s'agit de suivre par exemple les variations de structure des alliages en fonction de la température. Pour cela nous disposons le film d'alliage sur un support chauffant pouvant aller jusqu'à 1000° C et nous l'examinons par transmission; l'enregistrement de la température se fait très simplement par une illumination de l'émulsion photographique à travers la fente, tous les 50° C par exemple. Ces repères de température peuvent être complétés par des repères de temps.

Il nous a été ainsi possible d'enregistrer d'une façon complète l'évolution de nombreuses phases d'alliages préparés à partir d'atomes isolés de Cu et Al, que nous avions étudiés antérieurement par la méthode classique (2);

(1) *Communication Colloque Tübingen*, 1952 (sous presse).

(2) J.-J. Trillat et Noboru Takahashi, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1306.

la figure 2 représente un exemple d'enregistrement continu relatif à l'alliage 50 % Al-50 % Cu, où l'on voit clairement le passage de la solution solide (caractérisée par des raies diffuses) au composé défini $Cu Al_2$ (caractérisé par des raies fines et nombreuses). Le même procédé peut être utilisé par réflexion; le détail de ces recherches sera publié ultérieurement.

Nous avons également appliqué cette méthode à de nombreux autres cas; dès maintenant, nous pouvons affirmer qu'elle est susceptible de beaucoup d'applications, dont voici quelques exemples : étude de la diffusion d'atomes différents, étude de transformations de structures cristallines en fonction de la température (Fe $\alpha$ en Fe $\gamma$); transformations allotropiques du Co et du Ti; passage de l'état amorphe à l'état cristallisé, évolution des alliages, apparition des phases, vieillissement, durcissement structural, décomposition par la chaleur, étude des zones de stabilité, étude des diverses étapes de déshydratation d'un composé, etc.

Enfin, des essais préalables nous ont montré la possibilité de suivre aussi d'une façon continue et aussi lente qu'on le désire, les phénomènes d'oxydation en fonction du temps et de la température; nous l'avons appliqué à l'oxydation de Al et de Cu. On peut prévoir également l'action d'autres gaz (Az : nitrurations, $CO_2$ : carbonatations, CO : cémentations, $H_2$, etc.) Dans bien des cas, la préparation peut être réalisée dans l'appareil même, en évaporant par voie thermique ses éléments constitutifs; il est ainsi possible d'enregistrer toute son évolution à partir du moment même où les atomes ou molécules sont déposés sur le support.

SPECTROSCOPIE. — *Étude de la variation d'intensité en fonction de la pression des bandes visibles de l'oxygène comprimé jusqu'à* 1300 Kg/cm². Note de MM. **Jean Robin** et **Stéphane Robin**, présentée par M. Eugène Darmois.

On a étudié les bandes d'absorption 4 770, 5 773 et 6 299 Å de l'oxygène comprimé entre 150 et 1300 kg/cm². On n'a mis en évidence aucun déplacement du maximum de ces bandes et leur forme aux environs de 1000 atm est peu différente de ce qu'elle est aux environs de 100 atm. Les coefficients d'extinction maxima croissent moins vite que le carré de la pression, mais plus vite que le carré de la densité.

L'oxygène comprimé présente dans le spectre visible quelques bandes d'absorption qui existent également pour l'oxygène liquide et solide (¹). Les études effectuées jusqu'à des pressions de 150 atm (¹) ont montré que la forme de ces bandes et la position de leur maximum varient peu sous l'influence de la pression, mais que leurs coefficients d'absorption $\varepsilon$ croissent proportionnellement au carré de la pression P. Il nous semblait peu probable que cette loi

(¹) H. Salow et W. Steiner, *Z. Physik*, 99, 1936, p. 137.

de variation reste valable aux pressions élevées; d'autre part, une étude récente (²) a montré que les coefficients d'absorption de la bande induite 1556 $cm^{-1}$ de l'oxygène comprimé n'étaient plus proportionnels à $P^2$ ni à $\rho^2$ pour quelques centaines d'atmosphères; nous avons donc jugé utile de poursuivre à des pressions plus élevées les études déjà faites sur l'oxygène comprimé dans la région visible du spectre.

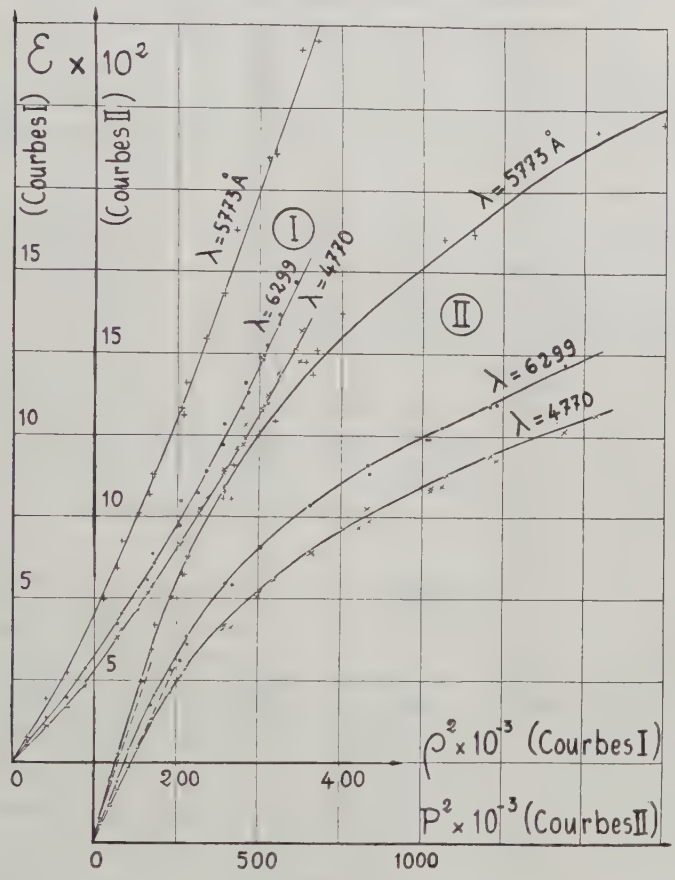



Fig. 1.

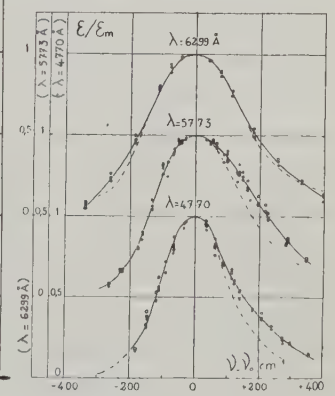



Fig. 2.

La méthode expérimentale a été déjà décrite (³); les épaisseurs $l$ de gaz étudiées étaient de 5, 10 et 50 cm environ; la température, voisine de 20°C; plusieurs qualités d'oxygène nous ont donné des résultats comparables. Sur la figure 1, nous avons représenté la variation des coefficients d'extinction $[\varepsilon = 1/l \log_{10}(I_0/I)]$ des maxima des bandes 4770, 5773, et 6299 Å en fonction du carré de la densité en amagats (courbes I) de l'oxygène comprimé (⁴). Les

(²) R. Coulon, B. Oksengorn, S. Robin et B. Vodar, *J. Phys. Rad.*, **14**, 1953, p. 63.

(³) S. Robin, *J. Chim. Phys.*, **48**, 1951, p. 145.

(⁴) Ces densités ont été calculées d'après les mesures de E. H. Amagat (*Ann. Chim. Phys.*, **29**, 1893, p. 68).

courbes pointillées représentent l'extrapolation des droites obtenues par Salow et Steiner (4) pour $10^{-3}.p^2 < 15$. Les courbes II montrent que $\varepsilon$ croît plus vite que $\rho^2$; une loi de variation de la forme $\varepsilon = k\rho^{\varkappa}$ avec $\varkappa = 2{,}4$ dans l'intervalle de nos mesures permettrait de mieux représenter nos résultats expérimentaux. [Si l'on disposait de mesures précises sur un grand intervalle de pression, on pourrait penser à utiliser une relation de la forme $\varepsilon = A\rho + B\rho^2 + C\rho^3 + \ldots$, avec A, B, C $\ldots$ = const. (5)]. Sur la figure 2, nous avons représenté les profils de ces bandes; ceux-ci ont été obtenus en portant le rapport $\varepsilon/\varepsilon_m$ pour diverses pressions comprises entre 800 et 1300 atm en fonction de la distance $(\nu - \nu_0)$ au maximum en $cm^{-1}$; nous avons en outre représenté en pointillés les profils obtenus par Salow et Steiner pour des pressions inférieures à 150 kg/cm$^2$.

Nous n'avons pu mettre en évidence aucun déplacement des maxima d'absorption de ces bandes. Avec les épaisseurs de gaz utilisées, nous n'avons pas pu mesurer dans de bonnes conditions les profils pour des pressions inférieures à 800 atm; la figure 2 montre cependant que les profils obtenus aux environs de 1000 atm sont peu différents de ceux obtenus aux environs de 100 atm (Salow et Steiner); toutefois les écarts supérieurs aux erreurs d'expériences mettent en évidence une légère déformation [les profils de Salow et Steiner ne sont déjà pas identiques à ceux obtenus par Herman (6) aux environs de 10 atm; en particulier, la bande 6300 Å est nettement plus étroite à basse pression].

On sait que les bandes étudiées ici peuvent être attribuées aux molécules $(O_2)^2$ formées au moment du choc de deux molécules $O_2$; elles seraient dues à des transitions simultanées entre les niveaux de base $^3\Sigma$ et les niveaux supérieurs $^1\Delta$ et $^1\Sigma$ des deux molécules $O_2$ formant la molécule $(O_2)^2$, compte tenu des énergies de vibration entre ces deux molécules $O_2$ [*voir* par exemple (1)]. La probabilité de ces transitions, proportionnelle à celle des chocs entre deux molécules $O_2$, conduit à basse pression à une variation de la densité optique de la bande proportionnelle à $\rho^2$ (ou à $P^2$). Aux pressions plus élevées, la probabilité de ces transitions peut se trouver renforcée par l'existence de chocs simultanés entre plus de deux molécules $O_2$; on pourrait peut être expliquer de cette manière [comme l'a suggéré par exemple Heilpern (7)] la forme des courbes I (*fig.* 1) qui met en évidence une variation d'intensité plus rapide que celle de la densité du gaz comprimé. Cependant, il serait utile pour conclure avec plus de certitude, de connaître l'influence des gaz étrangers sur la varia-

(5) Heilpern (*Helv. Phys. Acta.*, **22**, 1949, p. 105) a proposé récemment une relation de la forme $\varepsilon = AP + BP^2 + CP^3$ pour représenter les données relatives à la région d'absorption continue aux environs de $\lambda = 2144$ Å.

(6) *Ann. Phys.*, **11**, 1939, p. 548.

(7) *Helv. Phys. Acta*, **19**, 1946, p. 245.

tion d'intensité de ces bandes d'absorption et aussi de mesurer l'effet de la température qui doit être très important (8). Des travaux sont actuellement en cours pour effectuer ces mesures et les étendre à l'ultraviolet moyen.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Le spectre infrarouge et la structure de la molécule* $SiH_3Cl$. Note (*) de M. **André Monfils**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans un travail récent (1), nous avions indiqué les valeurs des fréquences fondamentales du monochlorosilane et nous avions déduit, à partir d'une analyse préliminaire de la structure fine des bandes infrarouges, les moments d'inertie approximatifs de cette molécule de symétrie $C_{3v}$. Nous résumons ici les résultats que nous avons finalement obtenus et qui complètent et modifient quelque peu les données antérieures. Pour les vibrations parallèles, nos mesures fournissent pour l'origine des bandes, $\nu_1 = 2196\ cm^{-1}$, $\nu_2 = 1097{,}5\ cm^{-1}$, $\nu_3 = 551\ cm^{-1}$, tandis que pour les bandes perpendiculaires, les origines sont $\nu_4 = 2147{,}4\ cm^{-1}$, $\nu_5 = 951{,}2\ cm^{-1}$, $\nu_6 = 666{,}2\ cm^{-1}$. Pour les moments d'inertie, nous obtenons $I_A = 9{,}89 \pm 0{,}15 \cdot 10^{-40}\ g.cm^2$ et $I_B = 124{,}3 \pm 3 \cdot 10^{-40}\ g.cm^2$, et pour les constantes d'interaction vibration-rotation caractérisant les vibrations dégénérées, nous déduisons $\zeta_4 = +0{,}12$, $\zeta_5 = -0{,}17$, $\zeta_6 = +0{,}26$.

Il est à remarquer que Dayley, Mays et Townes (2) ont calculé, avec grande précision, à partir de mesures en spectroscopie centimétrique, le moment d'inertie $I_B$ des molécules isotopiques $^{28}SiH_3{}^{35}Cl$, $^{28}SiH_3{}^{37}Cl$ et $^{30}SiH_3{}^{35}Cl$. Ces auteurs en ont déduit pour les distances SiH et SiCl, ainsi que pour l'angle HSiH, des valeurs qui ne sont néanmoins pas très précises en raison de la quasi-dégénérescence de leurs systèmes d'équations de départ. Ce point a été discuté en détail par Duchesne (3). Les valeurs obtenues tout récemment par Mays et Dayley (2) sont respectivement $1{,}50 \pm 0{,}03\ A$, $2{,}048 \pm 0{,}004\ A$ et $110°,57' \pm 90'$. Comme nous disposons, avec $I_A$, d'une donnée indépendante, il est possible d'améliorer la précision des résultats de ces auteurs. Nous obtenons les valeurs : $SiH = 1{,}49 \pm 0{,}02\ A$, $SiCl = 2{,}048 + 0{,}001\ A$, $HSiH = 110°34' \pm 30'$.

Les données actuelles permettent d'entreprendre le calcul d'une fonction potentielle comportant les constantes de force de valence-déformation et deux

---

(8) A. Herczog et K. Wieland, *Helv. Phys. Acta*, **23**, 1950, p. 432.

(*) Séance du 16 février 1953.

(1) *J. Chem. Phys.*, **19**, 1951, p. 138.

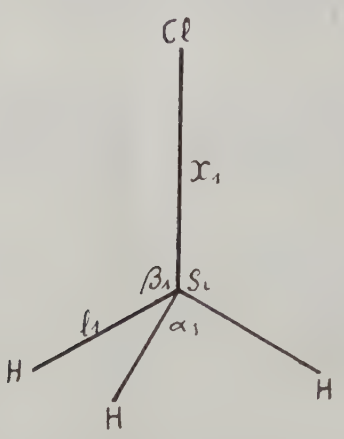
(2) B. P. Dailey, J. M. Mays et C. H. Townes, *Phys. Rev.*, **76**, 1949, p. 136; J. M. Mays et B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 1695.

(3) *Colloque sur l'optique et les microondes*, Milan, juin 1952; *Nuovo Cimento* (sous presse). Communication personnelle de l'auteur.

couplages. On a

$$2U = f_1 \sum_i \Delta l_i^2 + f_\alpha l_1^2 \sum_i \Delta\alpha_i^2 + f_\beta l_1^2 \sum_i \Delta\beta_i^2 + f_2 \Delta x_0^2 + 2 g_c l_1 \Delta x_0 \sum_i \Delta\beta_i + 2 f' \sum_{ij} \Delta l_i \Delta l_j.$$

La signification des constantes se comprend immédiatement d'après la figure.




La résolution des équations aux fréquences, explicitées par Duchesne (4), donne les résultats ci-après, que nous exprimons en $10^5$ dynes/cm :

$$f_1 = 2,66, \qquad f_\beta = 0,28!$$
$$f_2 = 5,13, \qquad g_c = -0,36$$
$$f_\alpha = 0,19, \qquad f' = 0,08.$$

La valeur obtenue pour la force de liaison SiCl est comparable à celle qui a été calculée par Anspach et Duchesne (5) pour la liaison correspondante dans $Si(CH_3)_3Cl$ ($5.10^5$ dynes/cm).

EFFET RAMAN. — *Sur les anomalies de polarisation et les variations de fréquence des raies Raman.* Note de M. **Roger Soulmagnon**, présentée par M. Jean Cabannes.

Étude de la propagation des vibrations élastiques dans un cristal. Évaluation des anomalies de polarisation et des variations de fréquence des raies de Raman.

L'étude générale de la propagation des vibrations élastiques dans un cristal a été faite par Begbie et Born (1). Les vibrations harmoniques s'obtiennent à

(4) *Mém. Soc. Roy. Sc.*, Liége, I, 1943, p. 429.
(5) *J. Chem. Phys.*, **16**, 1948, p. 1006; *ibid.*, **17**, 1949, p. 1101.

(1) *Proc. Roy. Soc.*, A **188**, 1947, p. 179.

partir de l'équation à forme matricielle $\Omega W = CW$, où $\Omega$ représente le carré des pulsations, W une matrice colonne des coordonnées du mouvement et C une matrice dynamique dont j'expliciterai les termes par la suite. Dans le cas d'ondes acoustiques de longueur d'onde grande devant les dimensions de la maille, Begbie et Born développent C en fonction des puissances croissantes du vecteur d'onde élastique $\mathbf{q}$. On a $C = C_0 + C_1 + C_2 + \dots$ et de même.

$$\Omega = \Omega_0 + \Omega_1 + \Omega_2 + \dots, \qquad W = W_0 + W_1 + W_2 + \dots.$$

Nous allons étudier le même problème pour les ondes d'une branche acoustique ou optique. Dans ce qui suit, la lettre $k$ servira à numéroter les atomes dans une maille, la lettre $l$ à numéroter les mailles; $\Phi_{\alpha\beta}\begin{pmatrix} l \\ kk' \end{pmatrix}$ désignera dans la forme quadratique de la fonction potentiel, le coefficient correspondant aux atomes $k$ et $k'$ (situés respectivement dans des mailles distantes de $l$) et aux directions $\alpha$ et $\beta$ des axes de coordonnées; $x_\gamma\begin{pmatrix} l \\ kk' \end{pmatrix}$ et $q_\gamma$ désigneront les composantes, suivant la direction d'axe $\gamma$, de la distance de deux atomes et du vecteur d'onde.

1° Au rang zéro, $\mathbf{q} = 0$, la longueur d'onde élastique est infinie. L'équation $\Omega_0 W_0 = C_0 W_0$ admet pour solutions $V_i$ les vibrations fondamentales du réseau. Ces solutions forment, pour la dynamique du réseau, un système orthogonal et complet de représentation. On peut les écrire en utilisant les coordonnées normales $c_i$ et les coefficients de la transformation linéaire qui les fournit : $V_i^\gamma = (a_i^{j\gamma})c_j$, où $(a_i^{j\gamma})$ est la matrice colonne formée avec les termes indiqués.

2° Au rang 1, l'équation du mouvement s'écrit

$$\Omega_1 W_0 + \Omega_0 W_1 = C_1 W_0 + C_0 W_1.$$

La longueur d'onde n'étant plus infinie, la symétrie du réseau en vibration est abaissée et les solutions de l'équation du mouvement ne correspondent plus à des types purs de symétrie. Nous pouvons les décomposer suivant les solutions de l'équation non perturbée. La solution perturbée de la solution de rang zéro : $W = V_i$, $\Omega_i = \omega_i^2$ sera de la forme $W = V_i + \sum_j c_i^j V_j$.

Nous aurons

$$C_1 V_i - \Omega_1 V_i + \sum_j (\omega_j^2 - \omega_i^2) c_i^j V_j = 0.$$

Multiplions à droite par $V_j'$ conjugué de $V_j$; il vient

$$(C_1 V_i) V_j' + (\omega_j^2 - \omega_i^2) c_i^j V_j V_j' = 0, \qquad \text{où} \quad c_i^j = \frac{(C_1 V_i) V_j'}{(\omega_i^2 - \omega_j^2) V_j V_j'} \quad \text{si } i \neq j \quad \text{et si } \omega_i^2 + \omega_j^2 \neq 0.$$

Sinon

$$c_i^j = 0; \qquad \Omega_1 = \frac{(C_1 V_i) V_i'}{V_i V_i'}.$$

Examinons ces résultats : suivant les notations de Begbie et Born

$$(C_1 V_i) V_j = \sum_l \sum_{kk'} \sum_\gamma \sum_{\alpha\beta} \frac{-2\pi i a_k^{l\alpha} a_{k'}^{l\beta}}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} l \\ kk' \end{smallmatrix}\right) x_\gamma\left(\begin{smallmatrix} l \\ kk' \end{smallmatrix}\right) q_\gamma \nu_i \nu_j.$$

Du fait que $\Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} l \\ kk' \end{smallmatrix}\right) = \Phi_{\beta\alpha}\left(\begin{smallmatrix} l \\ k'k \end{smallmatrix}\right)$, on déduit que $\Omega_1 = 0$ et que $c_i^j V_j V_j' = c_j^i V_i V_i'$. D'autre part, pour des termes $\Phi$ non négligeables, $q$ est petit devant $x$, mais le rapport de ces grandeurs dépend de la nature des forces de liaison. Les forces de Coulomb ayant un rayon d'action supérieur à celui des forces d'échange, nous pouvons prévoir des anomalies particulièrement grandes dans le cas des cristaux ioniques.

L'existence d'éléments de symétrie dans le cristal entraîne des réductions dans l'expression des $c_i^j$. S'il existe, par exemple, un centre de symétrie ou un axe binaire, nous pouvons associer à tout $a_k^{l\alpha} \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} l \\ kk' \end{smallmatrix}\right) x_\gamma\left(\begin{smallmatrix} l \\ kk' \end{smallmatrix}\right) q_\gamma$ un terme analogue ayant une valeur égale ou opposée, suivant que la vibration est symétrique ou antisymétrique. Une étude complète demanderait l'examen de chaque cas particulier. Remarquons enfin que $c_i^j$ est une forme linéaire des $q$, c'est-à-dire peut se mettre sous la forme d'un produit scalaire $\mathbf{Aq}$.

3° Au rang 2, l'équation du mouvement est

$$\Omega_0 W_2 + \Omega_2 W_0 = C_0 W_2 + C_1 W_1 + C_2 W_0.$$

Nous pouvons poser comme précédemment $W_2 = \sum_k A_i^k V_k$. On obtient

$$\sum_k \omega_i^2 A_i^k V_k + \Omega_2 V_i = \sum_k A_i^k \omega_k^2 V_k + \sum_j c_i^j C_1 V_j; \qquad \text{soit} \quad \Omega_2 = \frac{\sum_j (c_i^j)^2 (\omega_j^2 - \omega_i^2) + (C_2 V_i) V_i'}{V_i V_i'}.$$

Dans l'expression obtenue, on a

$$(C_2 V_i) V_i' = \sum_l \sum_{kk'} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\lambda\mu} \frac{-4\pi^2 a_k^{l\alpha} a_{k'}^{l\beta}}{\sqrt{m_k m_{k'}}} \Phi_{\alpha\beta}\left(\begin{smallmatrix} l \\ kk' \end{smallmatrix}\right) x_\lambda\left(\begin{smallmatrix} l \\ kk' \end{smallmatrix}\right) x_\mu\left(\begin{smallmatrix} l \\ kk' \end{smallmatrix}\right) q_\lambda q_\mu.$$

$\Omega_2$ devant se conserver dans les opérations de recouvrement du réseau, nous n'aurons de fluctuation notable de la fréquence que dans les cas de faible symétrie. Remarquons que $\Omega_2$ se présente comme une forme quadratique en $q$ et doit jouir des propriétés d'un ellipsoïde dont la symétrie est liée à celle du réseau. Remarquons enfin que $V_i V_i' = c_i^2$ mesure, à un facteur multiplicatif près, l'intensité de la raie de diffusion, après soustraction de ce qui correspond aux anomalies de polarisation déduites des $c_i^j$. Les anomalies de polarisation ([2]) seront présentées par des raies intenses et auront des types correspon-

([2]) R. Aynard, *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2352.

dant à des raies de fréquence voisine et de faible intensité. Les variations de fréquence ([3]) affecterons de préférence des raies pas trop intenses. La valeur du coefficient accompagnant $v_i$ peut modifier ces considérations.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Résonance nucléaire quadrupolaire de* $CH_2ClCO_2H$. Note de M. **André Bassompierre**, présentée par M. Louis de Broglie.

On sait que la fréquence de transition nucléaire quadrupolaire de Cl est $(1/2h)eqQ$. Q est le moment nucléaire quadrupolaire de Cl. $q = \partial^2 v/\partial z^2$, où $v$ est le potentiel électrique au niveau du noyau de Cl ($Oz$ suivant l'axe de la liaison CCl). Nous admettons que Cl est lié à C suivant le schéma de Heitler-London. Nous introduisons aussi un terme ionique, dont nous déterminons le coefficient par la relation de Hannay ([1]). La fonction de la liaison s'écrit ainsi

$$A[(Cl)_1(C)_2 + (Cl)_2(C)_1 + (0,3)(Cl)_1(Cl)_2],$$

où (C) et (Cl) désignent des fonctions d'onde atomiques, obtenues par hybridation et A le facteur de normalisation. Pour (C), nous choisissons l'hybride $1/2[(2s) - \sqrt{3}(2p_z)]$. L'utilisation des fonctions de Duncanson-Coulson ([2]) donne

$$(C) = (0,593)\, r\, e^{-(1,652)r} - (0,776)\, e^{-(5,13)r} + (1,485)\, r\cos\theta\, e^{-(1,56)r}.$$

Pour C, nous prenons l'hybride $(1+\lambda^2)^{-1/2}[\lambda(3s) + (3p_z)]$. Nous avons formé des fonctions de Slater, que nous avons orthogonalisées pour rétablir les nœuds

$$(3s) = (1,46)\, r^2 e^{-(2,03)r} - (7,94)\, r\, e^{-(6,425)r} + (2,81)\, e^{-(16,7)r},$$
$$(3p_z) = (2,50)\, r^2 e^{-(2,03)r}\cos\theta - (12,03)\, r\, e^{-(6,425)r}\cos\theta.$$

La contribution des électrons de liaison à $q$ est donnée par

$$eA^{-2}\Big\langle (Cl)_1(C_2) + (Cl)_2(C)_1 + (0,3)(Cl)_1(Cl)_2 \Big| \frac{3\cos^2\theta_1 - 1}{r_1^3} + \frac{3\cos^2\theta_2 - 1}{r_2^3} \Big| (Cl)_1(C)_2 + (Cl)_2(C)_1 + (0,3)(Cl)_1(Cl)_2 \Big\rangle.$$

Le développement de cette expression, compte tenu des règles de sélection conduit à

$$\frac{2l}{(2,09) + 2S^2 + (1,2)S}\left[\frac{1,09 + (0,6)S}{1+\lambda^2}\left\langle (3p)\left|\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}\right|(3p)\right\rangle + [2S + 0,6]\left\langle (C)\left|\frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3}\right|(Cl)\right\rangle\right],$$

([3]) L. Couture-Mathieu et J. P. Mathieu, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 839; **234**, 1952, p. 1961.

([1]) *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1946, p. 171.

([2]) *Proc. Roy. Soc. Edin*, **62**, 1944, p. 37.

S est l'intersection $\langle (C)|(Cl)\rangle$ que nous avons calculée à l'aide des fonctions d'onde ci-dessus :

$$S = |(0,457) + \lambda(0,417)](1+\lambda^2)^{-\frac{1}{2}}$$

(distance CCl égale à 1,76 Å).

En utilisant un développement en série de (C) au voisinage du noyau de (Cl), nous avons mis le terme d'interférence $\langle (C)|(3\cos^2\theta - 1)/r^3|(Cl)\rangle$ sous la forme approchée

$$(1,637)(1+\lambda^2)^{-\frac{1}{2}}\left[\frac{\partial(C)}{\partial z}\right]_{Cl}\int_0^1 R_3\,dr.$$

La dérivée $\partial(C)/\partial z$ est prise au niveau de Cl. $R_3$ est la fonction radiale $(3p)$ de Cl. Nous avons utilisé un champ de Fock pour cette intégration au voisinage du noyau. Nous trouvons ainsi que ce terme est négligeable devant $q_p = \langle (3p)|(3\cos^2\theta - 1)/r^3|(3p)\rangle$, en prenant $eq_pQ_{35}/h = 110,4$ MHz suivant Townes. Il faut aussi tenir compte des électrons non liés à C. Les 4 électrons $(3p)$ donnent une contribution $-2q_p$ s'ils ne sont pas perturbés. Admettons aussi qu'un électron $(3s)$ passe dans l'état hybride $[\mu(3s) - (3p_z)](1+\mu_2)^{-\frac{1}{2}}$. La fréquence de résonance de Cl est ainsi donnée par

$$\nu_{35} = 55,2\left[2 - \frac{0,871}{1+\lambda^2} - \frac{1}{1+\mu^2}\right] \quad (\text{MHz}).$$

La résonance de $^{35}Cl$ a été observée (3) sous forme d'une raie double (35,0 et 35,5 MHz).

Si l'on admet que $\lambda$ est petit, on peut justifier ce résultat en prenant $\mu$ de l'ordre de 1 : donc en formant un hybride $(3s, 3p_z)$ non couplé à C. C'est une hypothèse voisine de celle que Robinson a été amené à faire pour évaluer le dipôle de HCl. Cette conclusion suffit aussi à expliquer le fait qu'on observe plusieurs fréquences voisines. L'hybride, non apparié, pourrait se coupler faiblement avec d'autres atomes et la fréquence de résonance de Cl dépendrait ainsi de sa position dans le cristal.

RÉSONANCE NUCLÉAIRE. — *Étude de la raie de résonance quadrupolaire du p-dichlorobenzène.* Note de MM. **Yves Ayant** et **Maurice Buyle-Bodin**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'un des auteurs (Y. A.) a adapté la méthode des traces de Van Vleck au cas de la résonance quadrupolaire et a obtenu les formules suivantes du second moment de la raie de résonance d'un noyau de spin I, dû au couplage

(3) Buyle-Bodin et Monfils.

dipolaire magnétique avec des noyaux de spin 1/2 :

$$(\mathrm{I}) \qquad \overline{\Delta\omega^2} = \sum_i \hbar^2 \gamma_0^2 \gamma_i^2 r_{0i}^{-6} \left\{ 1 + \frac{\left(1+\frac{1}{2}\right)^2}{8} + \left[\frac{3}{16}\left(1+\frac{1}{2}\right)^2 - \frac{3}{4}\right] \sin^2\theta_{0i} \right\},$$

$$(\mathrm{II}) \qquad \overline{\Delta\omega^2} = \sum_i \frac{3}{2} \hbar^2 \gamma_0^2 \gamma_i^2 r_{0i}^{-6},$$

$$(\mathrm{III}) \qquad \overline{\Delta\omega^2} = \sum_i \frac{1}{4} \hbar^2 \gamma_0^2 \gamma_i^2 r_{0i}^{-6} (1 + 3\cos^2\theta_{0i}).$$

L'indice o désigne le noyau résonant, $i$ les noyaux couplés avec lui, $\theta_{0i}$ l'angle de $oi$ avec l'axe de la liaison; (I) correspond à une transition (1/2)—(3/2); (II) correspond au cas où I = (3/2); (III) correspond à tout autre transition. La formule (II) a été appliquée à la résonance de $^{35}$Cl dans le *p*-dichlorobenzène à température ordinaire; nous avons considéré le couplage de Cl avec les 2H voisins de la même molécule ($r = 2.81$ Å) et nous avons aussi tenu compte de 3H des molécules voisines d'après les données de Hendricks (1), ainsi que de l'effet Zeeman du champ magnétique terrestre. Nous sommes conduits à la valeur $\overline{\Delta\omega^2} = 60.10^6\,\mathrm{s}^{-2}$.

Pour déterminer la forme de la raie et l'échelle de fréquence avec une précision suffisante, l'un de nous (M. B.) a réussi à compenser la dérive de l'enregistrement par l'opposition automatique d'une tension alternative convenable liée à la variation lente de la fréquence; il réserve pour une publication à venir la description détaillée des dispositifs expérimentaux.

Les courbes de dérivées d'absorption se prêtent très bien à la détermination d'un second moment (en fait, nous déterminons les premier et troisième moments de la courbe dérivée pour obtenir le second moment de l'absorption). Cela prouve déjà qu'elles ne sont pas du type Lorentz, ce qui aurait lieu si l'effet spin-milieu était prépondérant.

Deux signaux différents conduisent aux valeurs 61,4 et 60 pour $10^{-6}\,\overline{\Delta\omega^2}$. La précision est essentiellement celle de l'échelle de fréquence, c'est-à-dire quelques %; l'accord avec la valeur théorique est donc satisfaisant.

Nous avons ainsi trouvé un composé du chlore où la largeur de raie est essentiellement déterminée par le couplage spin-spin. L'effet spin-milieu doit représenter au plus 10 à 20% de l'élargissement total, disons 0,3 kHz. Par conséquent à température ordinaire le *p*-dichlorobenzène doit présenter un temps de relaxation supérieur à 0,003 s. Cela n'a pas encore été vérifié, mais les expériences de l'un des auteurs à la température d'ébullition de l'hydrogène avaient donné un $T_1$ de l'ordre de quelques secondes, ce qui est

(1) *Z. Kristal.*, **84**, 1933, p. 85.

compatible avec la condition précédente, si l'on admet grossièrement une loi en $1/T^2$ pour $T_1$, selon la théorie de Bayer ([2]).

Les courbes dérivées de l'absorption présentent une particularité intéressante : il y a une asymétrie systématique légère entre les deux branches. Donc le spectre d'absorption possède une forme de courbe en cloche légèrement dissymétrique. Nous suggérons l'interprétation suivante, étant donné un $^{35}Cl$, son partenaire dans la même molécule a trois chances d'être un $^{35}Cl$, une chance d'être un $^{37}Cl$. Dans les deux cas la molécule possède un moment d'inertie différent et l'on doit penser que les pivotements de la molécule sont d'amplitude légèrement différente, d'où deux valeurs voisines du gradient. Le spectre de $^{35}Cl$ sera la superposition de deux spectres symétriques de même forme, mais d'intensité comme 1 et 3 et un peu décalés l'un par rapport à l'autre, d'où la dissymétrie constatée. Pour que cette explication tienne, il faut que le pivotement soit responsable de la variation de la fréquence quadrupolaire avec la température. Or, à partir de la plus basse des fréquences de pivotement du *p*-dichlobenzène, ([3]), on prévoit un coefficient thermique $-(1/\nu_Q)(d\nu_Q/dT)$ de $0,58.10^{-4}$, compatible avec la valeur expérimentale de $0,68.10^{-4}$ ([4]).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la photoluminescence infrarouge du sulfure de cadmium activé au cuivre.* Note de MM. **Edmond Grillot** et **Pierre Guintini**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'émission photoluminescente de SCd(Cu) comporte une bande entièrement située dans l'infrarouge entre 0,7 et 1,4 $\mu$. Détermination de sa répartition énergétique spectrale. Maximum d'émission pour 1,02 $\mu$. Analogie des niveaux d'énergie introduits par les ions luminogènes argent et cuivre dans les réseaux cristallins de SZn et SCd.

Le spectre d'absorption, la photoconductibilité et le rendement de scintillation du sulfure de cadmium cristallisé varient beaucoup d'un échantillon à l'autre. Pour expliquer ces variations, il nous est apparu utile de préciser l'action luminogène de traces d'impuretés étrangères susceptibles d'être incluses dans le réseau cristallin.

L'un de nous a déjà décrit un sulfure de cadmium activé à l'argent ([1]) qui présente une bande unique d'émission entre 0,615 et 0,850 $\mu$. Les variations de la répartition énergétique spectrale de cette émission en fonction de la concentration du luminogène et de la température de calci-

([2]) *Z. Physik*, **130**, 1951, p. 227.

([3]) Rousset et Lochet, *J. Phys. Rad.*, **3**, 1942, p. 146.

([4]) T. C. Wang et C. H. Townes, *Phys. Rev.*, **86**, 1952, p. 809.

([1]) E. Grillot, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1156 et 1280.

nation ont été précisées par photométrie photographique (²) : pour tous les échantillons de forte brillance (préparés au-dessous de 900°), le maximum d'émission a lieu pour 0,740 μ.

Le cuivre est également une impureté luminogène du sulfure de cadmium. Nous avons préparé le S Cd (Cu) par calcination à 700°, en creuset brasqué, du précipité obtenu par action des ions thiosulfurique sur les ions cadmium, en solutions aqueuses concentrées bouillantes (³), additionné de $5.10^{-5}$ g de cuivre par gramme, à l'état de sulfate. L'emploi de fondant est superflu. Nous avons constaté que ce produit, éclairé par exemple en lumière de Wood, est le siège d'une intense émission infrarouge, sans persistance notable (⁴). Le spectre de cette émission, obtenu à travers un spectrographe à trois prismes de flint utilisable jusqu'à 2 μ, a été exploré par une fente fine derrière laquelle était placée une cellule photoélectrique au sulfure de plomb, de bonne sensibilité au-dessus de 0,75 μ.

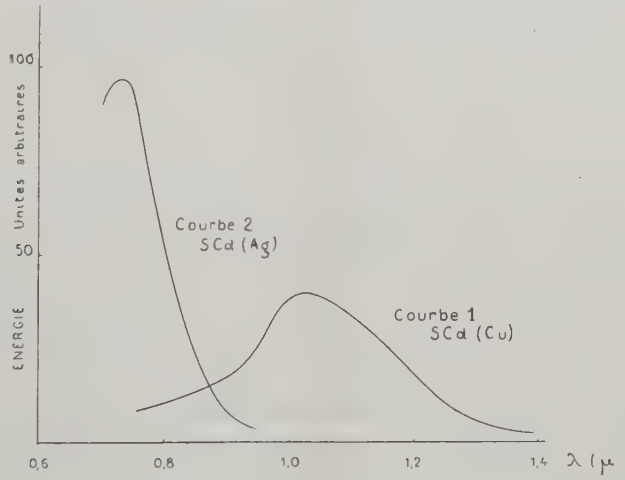



Fig. 1.

Les réponses de cette cellule, comparées à celles obtenues pour une source étalon, nous ont fourni la répartition énergétique spectrale de l'émission. On voit (courbe 1) qu'il s'agit d'une bande s'étendant entre 0,70 et 1,40 μ, l'émission maxima ayant lieu pour 1,02 μ. Cette bande semble pouvoir se décomposer en trois bandes à répartition gaussienne avec deux autres maxima plus faibles vers 0,85 et 1,18 μ.

---

(²) E. Grillot, *J. Chim. phys.*, **48**, 1951, p. 115-122.

(³) E. Grillot, *Bull. Soc.*, **19**, 1951, p. 39-45.

(⁴) A. Guntz (*Comptes rendus*, **177**, 1923, p. 480) a signalé une émission infrarouge probable de Zn Cd S (Cu) à haute teneur en cadmium. Les seuls luminophores à émission infrarouge un peu étudiés sont S Sr (Ni) et S Ca (Ni) (W. E. Pauli, *Ann. Phys.*, **34**, 1911, p. 750) et l'oxyde de cuivre (V. E. Lashkarev et K. M. Kossonogova, *Dokl. Acad. Sc. U.R.S.S.*, **54**, 1946, p. 125-126.

Nous avons de plus constaté à l'aide du même dispositif que SCd (Ag) calciné à 600° n'admet pas de bande d'émission à maximum dans l'infrarouge. Sa répartition énergétique donnée antérieurement (2) s'est en outre trouvée confirmée (courbe 2), sauf pour les plus grandes longueurs d'onde pour lesquelles la plaque photographique était insuffisamment sensible et qui s'avère s'étendre jusque vers 1 μ. L'émission paraît correspondre dans ce cas à une bande unique, avec cependant possibilité de deux autres bandes très faibles aux extrémités.

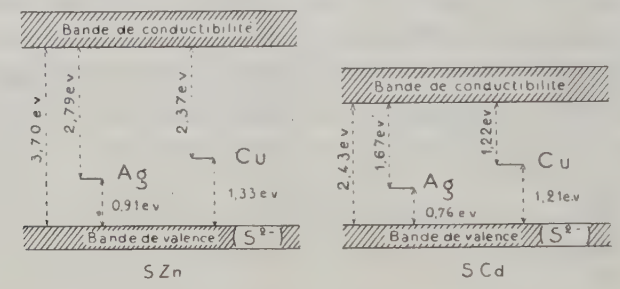



Fig. 2.

La connaissance de la limite d'absorption fondamentale [0,335 μ pour SZn et 0,510 μ pour SCd], ainsi que les maxima d'émission des centres luminogènes argent et cuivre [0,445 μ pour SZn (Ag) ; 0,523 μ pour SZn (Cu) ; 0,740 μ pour SCd (Ag) et 1,02 μ pour SCd (Cu)] nous permet de comparer la position des niveaux d'énergie introduits par les centres luminogènes dans ces quatre luminophores particulièrement caractéristiques puisque chimiquement bien définis. On voit que les distances entre les niveaux d'énergie de la bande de valence et des centres luminogènes dans le sulfure de zinc et le sulfure de cadmium sont voisines, pour l'argent d'une part, et pour le cuivre d'autre part. Elles ne sont cependant pas identiques et varient dans le même sens mais bien moins que les distances entre la bande de valence et la bande de conductibilité. Quant aux distances entre centres et bandes de conductibilité, elles ne présentent à première vue rien de remarquable. Ces résultats suggèrent de définir le niveau du centre luminogène par son énergie de liaison par rapport à la bande de valence, tandis que dans des considérations théoriques actuelles on étudiait de préférence la distance du centre à la bande de conductibilité, assimilée à une énergie d'ionisation plus ou moins bien définie (5). Ce point de vue sera développé dans une Note prochaine.

(5) F. Seitz, *Théorie moderne des solides*, Paris, Masson, p. 496 et 517.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la préparation électrolytique des borures de chrome.* Note (*) de M. **Jean-Lucien Andrieux** et M^lle **Suzanne Marion**, présentée par M. Paul Lebeau.

Après les travaux de Moissan (1), de Tucker et Moody (2), de Wedekind et Fetzer (3), de Binet du Jassoneix (4) et d'Andrieux (5), on a admis, jusqu'en 1949, l'existence de deux borures de chrome de formules BCr et $B_2Cr_3$, obtenus par synthèse, par aluminothermie ou par électrolyse ignée. Les teneurs en chrome de ces deux borures sont respectivement de 82,78 % et de 87,82 %.

En étudiant aux rayons X les produits obtenus par les méthodes précédentes, Sindeband (6) a conclu, en 1949, qu'il n'existait qu'un seul borure, de formule BCr, cristallisé dans le système orthorhombique. Par contre, la même année, Kiessling (7) a signalé qu'il avait obtenu, par synthèse, non seulement les deux borures BCr et $B_2Cr_3$, mais aussi trois autres composés de formules $BCr_2$, $B_4Cr_3$ et $B_2Cr$.

Il nous a paru intéressant de reprendre l'étude de la préparation des borures de chrome en appliquant la méthode électrolytique que l'un de nous a employée pour l'obtention de nombreux autres composés binaires (5) et qui lui avait déjà permis d'obtenir un produit de composition correspondant à $B_2Cr_3$.

Dans ce but, nous avons électrolysé des bains fondus constitués par des borates de calcium additionnés de fluorure de calcium, tenant en dissolution de l'oxyde de chrome et, avec l'espoir d'obtenir des borures de compositions différentes, nous avons fait varier les proportions des constituants de ces bains, c'est-à-dire leurs teneurs en $B_2O_3$, CaO, $F_2Ca$ et $Cr_2O_3$.

Les expériences ont été faites au moyen du dispositif déjà décrit (5) avec un creuset de graphite de 50 mm de diamètre intérieur et de profondeur fonctionnant comme anode et une baguette de graphite de 18 mm de diamètre servant de cathode.

Les borures de chrome obtenus à la cathode ont été isolés par l'acide nitrique étendu et, après purification, soumis à l'analyse chimique et à l'examen aux rayons X.

---

(*) Séance du 16 février 1953.

(1) *Ann. Chim. et Phys.*, 7^e série, 7, 1896, p. 565.

(2) *J. Chem. Soc.*, 81, 1902, p. 14.

(3) *Chem. Z.*, 29, n° 98, 1905, p. 1274.

(4) *Thèse*, Paris, 1909.

(5) *Thèse*, Paris, 1929; *Ann. Chim.*, 10^e série, 12, 1929, p. 423-507.

(6) *Journal of Metals*, I, n° 2, 1949; *Metal Transactions*, p. 198-202

(7) *Acta Chemica Scandinavica*, 3, 1949, p. 595-602.

Voici les résultats des essais les plus caractéristiques, effectués dans les conditions suivantes :

Durée : 30 mn; intensité moyenne : 40 A ; température : 1000-1100°C.

Poids de mélange employé dans chaque essai : 120 g.

| N°s des essais. | Composition des bains. | Tension moy. (V). | Poids de produit (g). | Cr % dans le produit. | Borures obtenus. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1... | $3B_2O_3.2CaO + 2F_2Ca + \frac{1}{10}Cr_2O_3$. | 6 | 1 | 82,1 | $B_4Cr_3 + BCr$ |
| 2... | $3B_2O_3.2CaO + 2F_2Ca + \frac{1}{5}Cr_2O_3$. | 5 | 3 | 82,5 | $BCr$ |
| 3... | $3B_2O_3.2CaO + 2F_2Ca + \frac{1}{4}Cr_2O_3$. | 5,5 | 4 | 85,1 | $BCr + BCr_2$ |
| 4... | $3B_2O_3.2CaO + 2F_2Ca + \frac{2}{5}Cr_2O_3$. | 4 | 5 | 88,2 | $BCr + BCr_2$ |
| 5... | $3B_2O_3.2CaO + 2F_2Ca + \frac{1}{2}Cr_2O_3$. | 4,5 | 3 | 88,7 | $BCr_2$ |
| 6... | $3B_2O_3.2CaO + 2F_2Ca + \frac{2}{3}Cr_2O_3$. | 4,5 | 3 | 92,4 | $BCr_2 + BCr_4$ |
| 7... | $2B_2O_3.\ CaO + F_2Ca + \frac{1}{6}Cr_2O_3$. | 6 | 4,5 | 82,8 | $BCr$ |
| 8... | $2B_2O_3\,\frac{1}{2}\,CaO + F_2Ca + \frac{1}{20}Cr_2O_3$. | 7 | 1,5 | 78,8 | $B_4Cr_3 + BCr$ |
| 9... | $2B_2O_3\,\frac{1}{2}\,CaO + F_2Ca + \frac{1}{4}Cr_2O_3$. | 8 | 3 | 83 | $BCr$ |
| 10... | $2B_2O_3\,\frac{1}{2}\,CaO + F_2Ca + Cr_2O_3$... | 7 | 3 | 86,8 | $BCr_2 + BCr_3$ |

En somme, dans les produits obtenus cinq borures ont été caractérisés : $B_4Cr_3$, $BCr$, $B_3Cr_5$, $BCr_2$ et $BCr_4$. Deux d'entre eux, $B_3Cr_5$ et $BCr_4$ n'avaient pas encore été signalés. MM. Bertaut et Blum, qui les ont étudiés aux rayons X, publieront incessamment une note sur leur structure cristalline.

Le borure $BCr$, cristallisé en aiguilles, est celui qui se forme dans la plupart des cas; il est parfois mélangé avec d'autres borures cristallisés en plaquettes brillantes tels que $B_3Cr_5$, $BCr_2$, $BCr_4$.

L'essai n° 4 a donné naissance à un produit qui contient 88,2 % de chrome, teneur qui correspond approximativement à celle d'un borure de formule globale $B_2Cr_3$, mais dont l'examen aux rayons X a montré qu'il s'agit d'un mélange des deux borures $BCr$ et $BCr_2$.

Après l'électrolyse des bains contenant de fortes proportions d'oxyde de chrome (essais n°s 5, 6, 9 et 10) nous avons trouvé, au fond et sur les parois du creuset servant d'anode, de l'oxyde de chrome $Cr_2O_3$ sous forme de cristaux noirs.

Tous les borures de chrome ont pratiquement les mêmes propriétés chimiques : ils résistent à l'action de l'acide nitrique, mais sont facilement décomposés à chaud par l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, ainsi que par les agents alcalins fondus. Cette analogie de leurs propriétés rend leur séparation très difficile par voie chimique.

PHOTOCHIMIE. — *Activité des révélateurs photographiques contenant des sels de potassium ou des sels de sodium.* Note de M. **Henri Gauvin**, présentée par M. Eugène Darmois.

Dans une étude antérieure (1), nous avons montré qu'un révélateur photographique à l'hydroquinone, ayant comme constituants minéraux des sels de potassium, était plus actif que le révélateur équivalent à base de sels de sodium. L'étude comparative de leur activité, en fonction du pH, a, de plus, montré que l'influence de ce facteur était insuffisante pour expliquer les écarts constatés. Il résulte toutefois de ce travail que les révélateurs bromurés « au Potassium » ($R_K$) et « au Sodium » ($R_{Na}$ I), au même pH, conduisent à une même densité de voile. Cette remarque permet d'imputer les différences d'activité au développement des seuls grains porteurs d'image latente.

Développant comparativement des sensitogrammes impressionnés dans des conditions très différentes d'éclairement et de temps de pose, nous avons pu constater par la suite, qu'aux faibles éclairements (avec poses prolongées), les écarts d'activité tendaient à s'estomper. Nous avons réalisé l'étude systématique de la variation des activités développatrices des deux révélateurs, en fonction des modalités de formation de l'image latente. A cet effet, les courbes d'écarts de réciprocité (log E$t$, log $t$) ont été établies pour une émulsion donnée (plaques Kodak O-zéro).

Deux séries de cinq bandes ont été impressionnées à éclairements variables et aux temps de pose constants suivants : 1/1000, 1/40, 5, 100, 3 600 s. Une série était développée dans $R_K$, l'autre dans $R_{Na}$ I, les conditions de traitement (développement 8 mn, 20° C) étant par ailleurs identiques. Ces deux révélateurs étaient au même pH, et possédaient alors des potentiels de réduction sensiblement égaux (différence 2 mV).

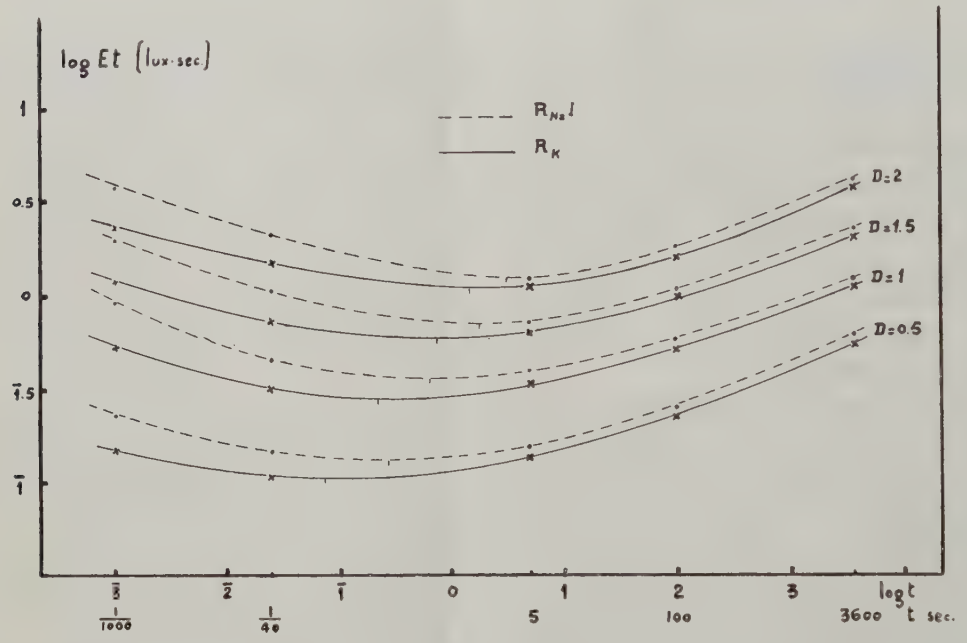
Quatre familles de courbes sont représentées sur la figure, correspondant aux valeurs de densités : 2-1, 5-1-0,5. L'examen de ces courbes conduit aux remarques suivantes :

1. Les valeurs des luminations minima pour obtenir une densité donnée sont réalisées avec des temps d'exposition plus courts dans le cas de développement dans $R_K$.

(1) *Sc. et Ind. Phot.*, (2), **22**, 1951, p. 41-46.

2. L'émulsion présente aux faibles éclairements des écarts de réciprocité du même ordre par développement dans $R_K$ ou $R_{Na}$ I. Les courbes caractéristiques obtenues dans ce domaine sont pratiquement confondues, leurs $\gamma$ de mêmes valeurs, leurs voiles de mêmes densité. Les révélateurs possèdent alors des activités développatrices presque identiques.

3. Par contre, aux forts éclairements et temps d'exposition brefs, les courbes se présentent différemment, une divergence se manifestant dès la région de réciprocité approchée. Les écarts de réciprocité sont plus importants par développement dans $R_{Na}$ I.




Le mécanisme auquel on peut faire appel pour expliquer les écarts de réciprocité aux forts éclairements amène à concevoir la formation d'une fraction importante d'image latente à l'intérieur des grains, image interne qui a d'ailleurs été mise en évidence par l'expérience.

Les résultats rapportés ci-dessus nous paraissent interprétables sur ces bases. Les révélateurs expérimentés mettent en jeu, dans le processus de développement, principalement les germes superficiels d'image latente, et également, par leur composant sulfite, une certaine proportion d'image interne. Le révélateur « au Potassium » se montre plus efficace que le révélateur « au Sodium » en présence de germes de développement localisés à l'intérieur des grains d'halogénure, grâce à un accès facilité à une fraction plus importante de cette image interne. La différence d'activité constatée entre ces révélateurs s'expliquerait par leur action à des degrés différents sur l'image interne.

Cette interprétation paraît confirmée par le résultat suivant : un traitement oxydant après exposition et avant développement détruisant toute image latente développable par $R_{Na}$ I, est insuffisant vis-à-vis du développement dans $R_K$; une fraction de l'image interne non atteinte par $R_{Na}$ I est donc développée par $R_K$.

Aux faibles éclairements, qui tendent à la formation d'une image latente distribuée presque exclusivement à la surface des grains, donc atteinte à la fois par $R_K$ et $R_{Na}$ I, l'identité de comportement de ces deux révélateurs s'explique du même coup.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Fractionnement du polythène par coacervation.* Note de M. **Louis Nicolas**, transmise par M. Jacques Duclaux.

Le fractionnement du polythène présente certaines difficultés du fait que ce polymère n'est soluble qu'à des températures relativement élevées (au delà de 60°). Sa précipitation fractionnée par refroidissement ménagé de sa solution dans un bon solvant (toluène, par exemple) donne un gel partiellement cristallin qui ne manifeste aucune tendance à se rassembler et à décanter. La centrifugation de ce gel à la température exacte de sa précipitation (au 1/10 de degré près) est, en général, impossible avec l'équipement du laboratoire. Sa filtration l'est également, car il colmate tous les filtres. Uberreiter (1) a réussi à obtenir des fractions cristallines filtrables dans un mélange convenable de toluène (solvant) et d'alcool propylique (précipitant). Mais, sauf pour les polythènes de très faible masse moléculaire, il est obligé, au début tout au moins, de séparer de grosses fractions (30 à 35 % du produit total), ce qui nuit beaucoup à l'efficacité de son fractionnement. Le procédé d'extraction fractionnée décrit par Desreux (2) permet, avec beaucoup d'élégance, de tourner la difficulté. Malheureusement, dans le cas du polythène, il donne lieu à une anomalie indésirable de fractionnement, due probablement à ce que le film soumis à l'extraction est encore partiellement cristallin et que la dissolution affecte de préférence les molécules de la partie amorphe. On peut éviter les inconvénients de ces deux procédés en précipitant partiellement le polymère en solution sous forme d'un coacervat liquide qui décante spontanément.

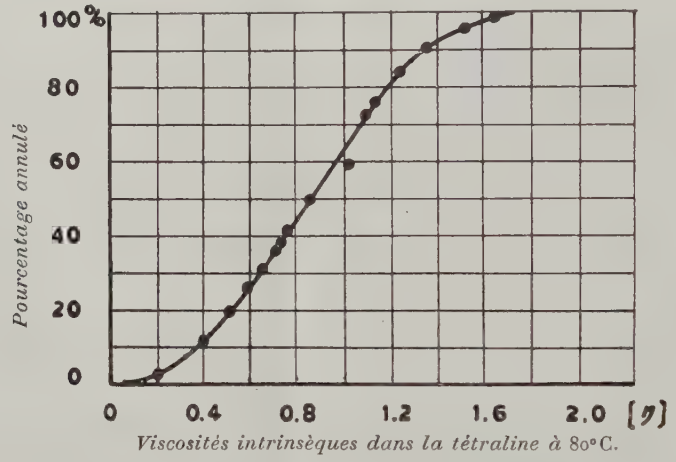
Richards (3) avait déjà signalé que la coacervation du polythène se produit au delà de 130° dans un mauvais solvant. On peut l'obtenir, dès la température de 75 ou 80° dans un bon solvant en ajoutant un précipitant très énergique. Utilisant le toluène comme solvant et comme précipitant un

(1) *Makromol. Chem.*, 8, 1952, p. 21-40.

(2) Desreux et Spiegels, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 59, 1950, p. 476-489.

(3) *Trans. Farad. Soc.*, 42, 1946, p. 10-28.

mélange de polyéthylène-glycols de masse moléculaire moyenne 225 environ (choisi de manière que sa température de démixtion avec le toluène soit inférieure à 70° C), nous avons obtenu des coacervats très fluides dont la concentration en polythène varie de 4 à 8 % et qui décantent en une dizaine d'heures au maximum. Le précipitant étant plus dense que le polymère, le coacervat décante en surface. On peut transvaser soit la solution sous-jacente, soit le coacervat lui-même si l'on prend la précaution de le faire décanter dans le col long et étroit d'un récipient de forme convenable. Les fractions que nous avons obtenues par une simple précipitation fractionnée ne sont certainement pas très homogènes. Mais on peut évidemment augmenter l'efficacité du fractionnement en répétant la précipitation, ou mieux en opérant par extractions répétées du coacervat (*).




Courbe intégrale de répartition viscosimétrique de l'Alkathène grade 20.

La figure ci-contre donne à titre d'exemple la courbe intégrale de répartition viscosimétrique obtenue par précipitation fractionnée simple sur un échantillon d'Alkathène grade 20. L'anomalie signalée par Desreux ne se manifeste pas, alors que nous la retrouvons en appliquant au même échantillon son procédé d'extraction. Des constatations analogues ont été faites sur d'autres échantillons d'Alkathène (grade 2 et grade 7) et de Lupolen.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Transition d'un état ionique à un état covalent.* Note de M^me^ **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le cobalt sous la forme d'ion bivalent où il se trouve dans les dipeptidases a un moment de spin calculé de 3,88 magnétons de Bohr, qui corres-

(*) Dobry, *J. Chim. Phys.*, 42, 1945, p. 109-113.

pond aux trois électrons 3 *d* non appariés. Il peut donc s'exercer entre cet ion et la molécule dipolaire de glycylglycine une force électrostatique créant une liaison ion-dipôle sans électrons de valence (électrovalence).

La présence de trois molécules de glycylglycine peut permettre la formation d'un complexe électrovalent de structure octaédrique, l'ion métallique occupant le centre et chaque groupement amine le sommet d'un octaèdre régulier. Ces hexamines cobalteuses sont toutes paramagnétiques comme le montrent les mesures du moment magnétique et comme le veut la théorie.

Cependant la présence d'électrons $\pi$ mobiles (ceux des liaisons multiples dans les molécules de protéine) près de l'ion $Co^{++}$ qui est accepteur d'électrons va changer l'état du complexe. Trois des électrons $\pi$ vont être utilisés transformant les liaisons doubles de la liaison peptidique en liaisons simples. Six paires d'électrons vont être partagées entre l'ion central et les 6 N des groupes amino-acides, formant ainsi un complexe cobaltique covalent. Les deux structures considérées comportent un nombre différent d'électrons non appariés : trois dans la première structure, zéro dans la seconde. Le passage de l'une à l'autre de ces structures ne peut se faire que d'une façon discontinue, la discontinuité étant corrélative à l'appariement des électrons. De plus, la première structure est paramagnétique, la seconde a un moment magnétique nul.

En devenant un complexe covalent le potentiel, d'ionisation du système a baissé. Alors que l'ion $Co^{++}$ est réducteur car accepteur d'électrons, le complexe covalent cobaltique forme un système de liaisons avec potentiel d'ionisation relativement bas qui peut être donneur d'électrons.

Le système est passé d'un état ionique normal à un état covalent excité.

Les complexes covalents cobaltiques sont de si puissants agents d'oxydation qu'ils décomposent l'eau. En présence de trois molécules de $H_2O$, celles-ci sont décomposées et des ions OH et H vont se fixer sur le substrat avec rupture des liaisons simples C—N dont l'énergie est faible.

Nous retrouvons alors la relation d'équilibre donnée dans une Note précédente (1).

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'inflammation spontanée et les limites d'explosion des mélanges de cyanogène et d'air.* Note de MM. **Henri James** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

Résultats des déterminations des températures d'auto-inflammation et des limites d'explosion des mélanges de cyanogène et d'air. Application de la théorie des réactions en chaîne à la réaction de combustion du cyanogène.

(1) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1396.

Poursuivant l'étude de la combustion du cyanogène (1), nous avons déterminé par la méthode du « pyromètre » les températures d'inflammation spontanée des mélanges de cyanogène et d'air aux pressions inférieures à 760 mm. Le récipient de combustion est un cylindre en silice fondue transparente de 25 mm de diamètre et de 125 mm de longueur.

Les résultats des mesures sont résumés par la figure 1 sur laquelle sont tracées les limites d'explosion pour différentes concentrations (pourcentage volumétrique du cyanogène rapporté à 100 volumes du mélange total air + cyanogène). Pour les concentrations inférieures à 43 % de $C_2N_2$ on a une première famille de courbes relatives à des flammes blanches (si l'on excepte les flammes à long retard se produisant pour les faibles concentrations et qui feront l'objet d'une prochaine publication). Les résul-

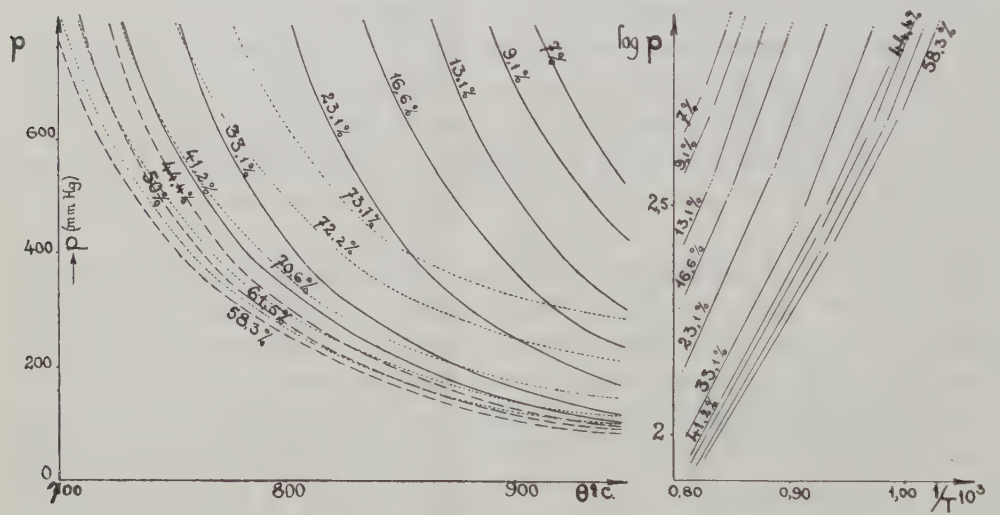



Fig. 1. Fig. 2.

tats des mesures présentent une grande précision (moins de 1 mm pour la pression), une parfaite reproductibilité, et les périodes d'induction, très faibles, ne dépassent pas 3 s. Pour les concentrations comprises entre 43 et 60 % de $C_2N_2$, on a une seconde famille de courbes relatives à des flammes violettes. La précision et la reproductibilité sont encore excellentes; les périodes d'induction, toujours faibles, ne présentent pas de discontinuité avec celles de la première famille. Pour les concentrations supérieures à 60% de $C_2N_2$, on a une troisième famille de courbes toutes

(1) G. Pannetier et P. Laffitte, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 341; *Third Symposium on Combustion and Flame*, The Williams and Wilkins Company, Baltimore (Maryland), 1949, p. 210.

situées au-dessus de la courbe relative au mélange à 60 % de $C_2N_2$. Les flammes violettes prennent progressivement l'aspect de lueurs de moins en moins perceptibles et emplissant tout le récipient de combustion. Les déterminations sont de moins en moins précises (allant jusqu'à $\pm$ 10 mm pour le dernier mélange qu'il ait été possible d'étudier et renfermant 74 % de $C_2N_2$). Les périodes d'induction sont encore plus faibles que pour les familles précédentes et il est très difficile de les déterminer.

Pour appliquer la théorie des réactions en chaîne à ces combustions, nous avons vérifié la formule de Semenoff

$$\log p = \frac{A}{T} + B,$$

où $p$ est la pression des mélanges à la limite; T la température absolue à la limite; A (coefficient de température à la limite) et B des constantes. Sur la figure 2 sont portées en abscisses les valeurs de $(1/T).10^3$ et en ordonnées les valeurs de $\log p$ aux limites pour les deux premières familles de courbes. Par suite des indéterminations pour la troisième famille, la vérification de la formule précédente serait illusoire. Mais on constate (*fig.* 2) que pour les flammes blanches et pour les trois premières courbes des flammes violettes la formule de Semenoff se trouve vérifiée.

L'étude cinétique de ces réactions de combustion est actuellement poursuivie.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur une méthode d'examen des huiles. Réaction spécifique de l'huile de colza.* Note de MM. **Jean Vizern** et **Léon Guillot**, présentée par M. Marcel Delépine.

Cette étude (1) a été entreprise dans le but de résoudre certains problèmes concernant plus particulièrement la pureté de l'huile d'arachide.

Les variétés des graines d'arachide sont si nombreuses et les pays qui les produisent si dispersés aux points de vue géographique, géologique, climatérique, que les huiles qu'elles fournissent ont des constantes physiques et chimiques qui s'étalent sur une longue échelle.

Pour ces raisons, les mélanges d'huile d'arachide avec de faibles taux d'huiles d'autre nature, n'ayant pas de réactions spécifiques, sont réputés indécelables. Lorsque l'adultérant utilisé est l'huile de colza, on corrige fréquemment la diminution de l'indice de saponification par une petite quantité d'huile de coprah.

1. Nous avons donc été conduits en premier lieu à rechercher une méthode décelant l'huile de coprah à faibles taux. Nous y sommes parvenus en examinant les traces d'acides gras qui se rassemblent en surface du distillat

(1) Les détails opératoires seront publiés dans la revue *Oléagineux*.

dans l'opération du dosage des acides volatils solubles et insolubles. En l'absence de coprah, elles restent cristallisées à 22°. En présence de coprah, elles sont nettement fondues à cette température, la limite de sensibilité de la méthode correspondant approximativement à 2,5 % d'huile de coprah.

2. En ce qui concerne les huiles demi-siccatives, nous fondons nos observations sur la façon dont les savons de potasse cristallisent dans l'acétone diluée par 10 % d'eau (en volumes). La méthode comporte les épreuves suivantes :

*a.* On mesure dans des tubes à essais les hauteurs de tassement des cristaux qui se produisent lorsque la température de la solution acétonique est abaissée dans l'air de 50° (liquide limpide) à 14°. Quelle que soit leur provenance, les huiles d'arachides pures produisent des tassements très voisins. La présence d'une petite quantité d'une huile étrangère modifie le tassement d'une façon très importante. Tantôt il est diminué, le plus souvent augmenté selon la nature de cette huile.

*b.* Le contenu des tubes à essais est filtré. Le filtrat est refroidi dans un bain d'eau à 5°. Une cristallisation en gros cristaux est typique de l'huile d'arachide pure ou mélangée à l'huile d'olive. Les mélanges avec des huiles demi-siccatives sauf l'huile de colza, donnent tous de très petits cristaux dans un liquide limpide. Les mélanges avec l'huile de colza ne produisent pas de cristallisation, mais un trouble laiteux persistant qui est absolument spécifique de cette huile et qui nous permet de la déceler jusqu'à 5 %.

*c.* Notre étude est complétée par une recherche spéciale de l'huile d'olive qui, même à faible taux, diminue de façon importante la vitesse de cristallisation de l'essai *a*.

Cette méthode nous ayant paru très féconde pour l'étude qualitative des huiles, nous l'avons appliquée à l'identification des huiles fluides pures de coton, olive, arachide, soja, sésame, colza, tournesol, etc.

En associant les trois épreuves ci-dessus, nous avons obtenu un faisceau d'observations qui permet systématiquement cette identification.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur un dosage iodométrique du manganèse.* Note de M^me^ **Michelle Gibaud**, présentée par M. Louis Hackspill.

La triéthanolamine forme avec les sels manganeux, en milieu alcalin et à l'air, un complexe manganique vert (1) réductible en milieu acide par l'iodure de potassium : l'iode libéré est dosé. Fer, cuivre, nickel, aluminium, plomb, zinc, chrome n'interfèrent pas, s'ils ont été associés en complexe par du Trilon A (2). Le cobalt gêne en oxydant aussi l'iodure. La méthode est satisfaisante pour des quantités de manganèse supérieures à 2 mg.

(1) J. Mojzis, *Sbornik Mezinarod. Polarog. Sjezdu Praze*, 1, 1951, p. 638-645.

(2) Sel disodique de l'acide nitrilotriacétique.

L'addition, à un sel manganeux, d'un mélange à volumes égaux de triéthanolamine pure et de soude concentrée donne un précipité blanc brunissant à l'air qui se redissout ensuite en une solution virant au vert. Pour favoriser l'oxydation du complexe ainsi formé, on fait barboter de l'air comprimé dans la solution. En présence de divers cations : fer, cuivre, nickel, aluminium, zinc, plomb, chrome, l'addition du réactif provoque la précipitation des hydroxydes correspondants qui se redissolvent tous dans un excès de réactif, et n'empêchent pas le manganèse de s'associer en complexe.

Les facteurs influant sur l'oxydation du complexe de manganèse sont : la température qui ne doit pas dépasser 30° et la durée de barbotage de l'air comprimé (exemple : environ 15 mn pour 10 mg de manganèse).

Le Trilon A, que l'on ajoute après l'oxydation, donne avec la plupart des ions métalliques des complexes stables, tandis que le complexe manganique est, lui, facilement réductible. La quantité de trilon introduite dans la solution influe sur le dosage, car son pouvoir complexant diminue en milieu acide, ce qui rend nécessaire un excès de ce réactif.

Le composé manganique obtenu est réduit quantitativement en sel manganeux par l'iodure de potassium en milieu acide; on ajoute donc, à la solution un fort excès d'iodure et on acidifie par l'acide acétique concentré, ce qui tamponne le milieu à un pH voisin de 4 (à pH inférieur, il y aurait destruction de certains complexes métalliques du trilon, celui du cuivre par exemple, avec libération consécutive d'un excès d'iode). L'iode est titré par du thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon.

La méthode permet la détermination du manganèse en présence des autres métaux en proportions importantes, exemple : Mn/Fe = 1/100; en ce qui concerne le chrome, sa présence ne devient gênante qu'au delà de 25 mg (pour des quantités de manganèse variant de 2 à 25 mg), car il réagit alors partiellement sur l'iodure. Le cobalt, qui donne un complexe cobaltique également réductible par l'iodure, gêne le dosage et doit être éliminé.

La limite de sensibilité du dosage, étudiée par diminution progressive des quantités de manganèse utilisées, est déterminée par la limite de sensibilité de l'empois d'amidon; au-dessous de 2 mg de manganèse, le virage devient peu net et les résultats ne sont plus reproductibles. En l'absence de cations colorés, on peut alors utiliser un dosage colorimétrique du complexe vert jusqu'à 0,016 mg de manganèse ([3]).

La méthode reste applicable pour des quantités de manganèse importantes mais au delà de 50 mg l'augmentation de la durée d'oxydation nécessaire diminue l'intérêt pratique du dosage.

---

([3]) E. Jaffe, *Annal. Chim.*, Rome, 41, 1951, p. 397-400.

Le tableau ci-dessous contient quelques-uns des résultats obtenus pour des quantités variables de manganèse.

| Mn introduit (mg). | Fe (mg). | Cu (mg). | Ni (mg). | Al (mg). | Zn (mg). | Pb (mg). | Cr (mg). | Mn trouvé (mg). | Écarts (mg) | Écarts (%). |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,75..... | – | – | – | – | – | – | – | 2,75 | 0 | 0 |
| 27,45..... | – | – | – | – | – | – | – | 27,34 | 0,11 | 0,40 |
| 54,90..... | – | – | – | – | – | – | – | 54,79 | 0,11 | 0,20 |
| 10,98..... | 1116 | – | – | – | – | – | – | 11,08 | 0,10 | 0,95 |
| 27,45..... | – | – | – | – | – | 207 | – | 27,45 | 0 | 0 |
| 27,45..... | – | – | – | – | – | – | 26 | 27,23 | 0,22 | 0,80 |
| 2,75..... | 139,5 | 31,8 | – | – | – | – | 10,4 | 2,76 | 0,01 | 0,40 |
| 2,75..... | – | – | 29,3 | 54 | 131 | – | – | 2,75 | 0 | 0 |
| 10,98..... | 558 | 127 | 117 | – | – | – | – | 11,03 | 0,05 | 0,46 |
| 10,98..... | 279 | – | – | 54 | 131 | 414 | – | 10,98 | 0 | 0 |
| 27,45..... | 558 | 127 | 117 | 54 | 131 | – | – | 27,23 | 0,22 | 0,80 |

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'oxysulfure d'uranium.* Note de MM. **Marius Picon** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Paul Lebeau.

L'existence d'un oxysulfure d'uranium de formule OSU a été signalée par Eastman, Brewer, Bromley, Gilles et Lofgren (1), (2). D'après ces auteurs, ce composé apparaît dans l'action de l'hydrogène sulfuré ou de la vapeur de soufre sur un oxyde d'uranium, à une température inférieure à celle de la formation du sulfure, soit au-dessous de 1200°. Il se présente comme une poudre noire, de structure quadratique du type fluochlorure de plomb, avec $a = 3{,}835$ kX, $c = 6{,}681$ kX (3). Ses propriétés physiques et chimiques n'ont pas été précisées.

Dans nos essais, nous avons placé de l'oxyde $U_3O_8$ dans une nacelle de graphite, et nous l'avons chauffé dans un courant d'hydrogène sulfuré sec. En élevant progressivement la température, il se forme d'abord $UO_2$ puis, vers 1000°, le soufre commence à se combiner en donnant de l'oxysulfure. A 1050° la transformation est totale en quelques heures, et la préparation devient très régulière à 1080°. On constate que le produit contient toujours de 5 à 10 % de sulfure $S_2U$, mais nous avons pu éliminer facilement ce dernier composé par un traitement avec les acides chlorhydrique ou sulfurique dilués au dixième, qui le dissolvent rapidement sans attaquer l'oxysulfure.

(1) *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 1950, p. 4019.

(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1951, p. 3896.

(3) Zachariasen, *Acta Cryst.*, **2**, 1949, p. 291.

Le produit ainsi obtenu a une densité de 9,53 et donne à l'analyse S : 11,32 %; U : 83,45 % (théorie pour OSU : $d = 9{,}60$; S = 11,21; U = 83,22). Le diagramme de rayons X est conforme aux données de Zachariasen [3].

Dans l'hydrogène sulfuré au delà de 1200°, il se transforme en sulfure $S_2U$, dont nous poursuivons l'étude.

Sous une pression voisine du 1/100 de millimètre de mercure, l'oxysulfure commence à se vaporiser très lentement vers 1550°, mais on observe en même temps une action du graphite de la nacelle, conduisant au sous-sulfure SU. Dans le but de préciser cette transformation, nous avons chauffé à diverses températures dans le vide des mélanges de poudre de graphite et d'oxysulfure très intimement mêlés par trituration au mortier d'agate. La proportion employée était en général d'un atome de carbone pour une molécule d'oxysulfure. Un dégagement gazeux attestant une réduction commence vers 1350°, et devient très important à 1450°. Un essai réalisé à 1470° donne, après 2 h de chauffe, un mélange contenant 1/3 de OSU et 2/3 de SU. Dans les gaz dégagés lors de l'attaque par de l'acide chlorhydrique dilué dans le vide, on n'a pu déceler de carbures d'hydrogène. A 1550°, la réaction est plus rapide et l'on obtient un produit doré, souillé d'une petite quantité d'oxysulfure, et contenant toujours une proportion de carbure d'uranium assez importante. Après 2 h à 1600°, il se forme environ 30 % de ce dernier composé.

Pour éviter la production du carbure, il est nécessaire d'opérer à 1450° au maximum, mais alors cette réaction entre solides est très lente, et la transformation en SU difficilement totale.

L'action sélective du carbone, portant seulement sur l'oxygène et non sur le soufre, doit être une propriété générale des oxysulfures, en accord avec le fait qu'à température élevée, le graphite réduit facilement les oxydes et assez rarement les sulfures. Les propriétés du sulfure SU sont aussi peu connues que celles de l'oxysulfure [1] et [3]. Nous avons constaté qu'il était soluble dans l'acide chlorhydrique dilué en donnant un mélange équimoléculaire d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré.

L'hydrogène ne semble pas réduire l'oxysulfure jusqu'à 1400°. Dans les mêmes conditions, le sulfure $S_2U$ ne réagit pas avec OSU.

L'oxysulfure résiste beaucoup mieux aux acides que les sulfures d'uranium. Les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés le dissolvent avec une extrême lenteur, et n'agissent plus après dilution. L'acide acétique est sans action. Seul l'acide nitrique le détruit plus ou moins rapidement suivant sa concentration.

Les alcalis caustiques ne l'attaquent pas. Les oxydants, tels que l'eau de brome, la solution iodo-iodurée, l'eau oxygénée, la solution de perman-

ganate transforment facilement l'oxysulfure en sulfate d'uranyle. Par contre, le bichromate de potassium est sans action.

Enfin, on ne décèle pratiquement aucune réduction par l'hydrogène naissant obtenu avec l'acide sulfurique dilué et le zinc.

En résumé, l'oxysulfure d'uranium OSU est préparé en chauffant un oxyde d'uranium dans l'hydrogène sulfuré vers 1050°. Il apparaît en même temps de petites quantités de sulfure $S_2U$ que l'on élimine par dissolution dans les acides chlorhydrique ou sulfurique dilués. L'oxysulfure, de densité 9,53, est pratiquement insoluble à froid dans les acides, sauf dans l'acide nitrique. Il est facilement oxydable. Dans le vide, à partir de 1350°, le carbone enlève l'oxygène en respectant le soufre. Il se forme le sous-sulfure SU, qui se solubilise dans l'acide chlorhydrique en donnant des volumes égauxd'hydrogène et d'hydrogène sulfuré.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'inhibition, par le phénomène de polygonisation, de la recristallisation du fer pur.* Note (*) de MM. **Jean Talbot**, **Christian de Beaulieu** et **Georges Chaudron**, présentée par M. Albert Portevin.

Au moyen de différentes méthodes qui ont été décrites dans une communication récente (1), nous avons préparé des échantillons de fer pur. Ceux-ci ont été analysés par des méthodes précises et susceptibles d'être employées sur des quantités très faibles de métal; en particulier, les teneurs en manganèse, nickel, cobalt, cuivre, arsenic sont mesurées sur un gramme par irradiation à la pile atomique (2). Pour ces impuretés, les teneurs sont généralement inférieures à 0,001 %. Les impuretés métalloïdiques comme le carbone et l'oxygène ont été dosées à l'aide de microméthodes décrites antérieurement (3). Les valeurs trouvées sont voisines de 0,002 % pour le carbone et de 0,003 % pour l'oxygène, elles sont en bon accord avec celles indiquées par Fast (4) qui a préparé également du fer très pur par fusion dans l'hydrogène.

Nous nous sommes proposés de préparer avec ces échantillons de fer pur des monocristaux par la méthode de l'écrouissage critique de Carpenter et Elam (5).

---

(*) Séance du 16 février 1953.

(1) J. Talbot et G. Chaudron, *Comm. Journées de Métallurgie*, octobre 1952, *Rev. Métall.* (sous presse).

(2) Ph. Albert et M. Caron, *ibid.*

(3) L. Moreau, J. Talbot et J. Bourrat, *ibid.*

(4) *Rev. tech. Philips*, **11**, 1950, p. 307.

(5) *Proc. Roy. Soc.*, A **100**, 1921, p. 329.

Après avoir laminé le métal jusqu'à une épaisseur de 0,2 mm, on recuit les éprouvettes pendant 24 h à 920° dans un courant d'hydrogène pur et sec. Ensuite, les éprouvettes subissent un allongement de 3 % afin d'écrouir le métal, puis elles sont recuites pendant trois jours à 880°, également dans l'hydrogène.

Dans le cas de fers industriels, cette méthode ne nous a jamais donné de déboires. Avec des fers purs, et même en faisant varier l'écrouissage en donnant à l'éprouvette des allongements compris entre 1 et 10 %, nous n'avons pas constaté la formation de gros cristaux de recristallisation. L'examen micrographique de ces éprouvettes nous a montré que presque tous les grains présentaient une sous-structure caractéristique, résultat qui est en parfait accord avec le fait que les cristaux qui présentent cette sous-structure sont tout particulièrement stables ([6]).

La flèche indique le sens de la concentration initiale croissante en carbone. On observe deux gros cristaux et une zone à petits grains polygonisés.

Ces observations nous ont conduits à effectuer une contre-expérience en introduisant par cémentation une petite quantité de carbone dans les fers très purs. Des quantités de carbone de l'ordre de 0,035 % permettent une recristallisation normale à gros grains du métal après un écrouissage de 3 %. Les monocristaux ainsi obtenus sont du reste exempts de carbone, par suite du recuit final dans l'hydrogène [ce fait a été vérifié par l'emploi du $^{14}C$ ([7])] et ils ont une structure quasi parfaite comme le montrent les taches de Laue obtenues avec le dispositif très sensible de Guinier-Tennevin ([8]).

La méthode du gradient de concentration a été également employée. Sur la figure, nous montrons une éprouvette partiellement recristallisée. Initialement, la teneur en carbone variait dans le sens indiqué par la flèche, depuis environ 0,010 jusqu'à 0,050 %. On observe que la recristallisation à gros grains se produit brusquement à partir d'une certaine teneur en carbone et comme dans les expériences précédentes, les petits grains stables ont une structure polygonisée.

---

([6]) P. Lacombe et A. Berghézan, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 93.

([7]) Ph. Albert, Communication verbale.

([8]) *Act. Cryst.*, 2, 1949, p. 133.

Enfin, par application de la méthode de Laue à grande distance ([8]), nous avons pu constater dans le cas des monocristaux de fer très pur, déformés par un pliage bien déterminé, l'apparition de la fragmentation des taches de Laue dès la température de 250° ; celle-ci indique la sous-structure ([9]). Dans le cas où le monocristal de fer pur renferme une addition très faible de carbone, le même phénomène ne se produit que vers 850°. Dans le cas où le monocristal est préparé à partir d'un fer impur, on ne constate la fragmentation caractéristique des taches qu'après un chauffage prolongé à la température de 850°. Nous poursuivons ce travail en étudiant l'effet des autres impuretés sur le phénomène de polygonisation.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Formation des alliages du système* Al-Cu *par évaporation sous vide de constituants purs*. Note de M. **Pierre Michel**, transmise par M. Charles Mauguin.

Au cours d'une étude des alliages obtenus en couches minces sur supports froids, par évaporation dans le vide des constituants purs, j'avais eu l'occasion d'examiner le système Al-Cu. Ces alliages viennent de faire l'objet d'une Note récente de MM. Trillat et Takahashi ([1]).

La méthode que j'ai utilisée a été décrite précédemment ([2]). Je me suis assuré depuis, que l'échauffement du support sur lequel se déposaient les vapeurs était négligeable. En effet, un couple thermoélectrique placé au contact du support a toujours indiqué une température inférieure à 30°. Afin d'être certain de ne pas avoir de surchauffe en surface, j'ai disposé au voisinage des supports de minces couches d'un sel complexe $[AgI_4]Ag_2$ dont la couleur vire brusquement du jaune serin à l'orange pour une température de 45° ([3]). Ces couches ont toujours gardé une même teinte lors de mes expériences.

En évaporant successivement l'aluminium et le cuivre sur des supports de collodion ou de NaCl froids j'ai toujours observé par diffraction électronique les diagrammes des constituants purs.

Aussitôt après la vaporisation, les diagrammes présentent des raies relativement floues. Par vieillissement à température ordinaire ils recristallisent et donnent des raies plus fines, sans toutefois jamais présenter de spectres d'un alliage (tableau I).

---

([8]) P. Lacombe et A. Berghézan, avec discussion de A. Guinier et J. Tennevin, *Physica*, 15, 1949, p. 167.

([1]) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1306.

([2]) S. Goldsztaub et P. Michel, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1843; P. Michel, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 377.

([3]) H. Rebenstoff, *Chem. Zentralblatt*, 2, 1908, p. 1803.

TABLEAU I.

*Cuivre, cube à faces centrées.* $a = 3,66$ Å.
*Aluminium, cube à faces centrées.* $a = 4,12$ (*).
$Cu_2O$ $a = 4,26$ (**).

| p. q. r.). | $d$ (mes.). | $d$ (calc.). | Int. | (p. q. r.). | $d$ (mes.). | $d$ (calc.). | Int. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **111** (**) .. | 2,462 | 2,458 | f | **311** (*)... | 1,243 | 1,240 | f |
| **111** (*)... | 2,373 | 2,372 | F | **311**..... | 1,108 | 1,103 | F |
| **111**..... | 2,133 | 2,110 | FF | **222**..... | 1,062 | 1,056 | f |
| **200** (*)... | 2.08. | 2,056 | f | **331**..... | 0,847 | 0,840 | m |
| **200**..... | 1,835 | 1,830 | F | **420**..... | 0,818 | 0,818 | m |
| **220** (**) .. | 1,518 | 1,508 | tf | **422**..... | 0,747 | 0,747 | f |
| **220** (*)... | 1,454 | 1,453 | m | **511**..... | 0,703 | 0,704 | f |
| **220**..... | 1,292 | 1,293 | F | **333**..... | | | |

La vaporisation simultanée donne par contre des alliages. Bien que plusieurs autres phases aient été décelées, je n'indique ici que les résultats observés sur la phase β ($Cu_3Al$), cubique centrée d'arête $a = 2,94$ Å, qui est la plus facile à obtenir dans les conditions où j'ai opéré (tableau II).

TABLEAU II.

*Phase* β ($Cu_3Al$), *cubique centrée.* $a = 2,94$ Å.

| (p. q. r.). | $d$ (mes.). | $d$ (calc.). | Int. | (p. q. r.). | $d$ (mes.). | $d$ (calc.). | Int. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **110**..... | 2,085 | 2,080 | TF | **220**..... | 1,036 | 1,038 | f |
| **200**..... | 1,478 | 1,472 | m | **310**..... | 0,932 | 0,930 | tf |
| **211**..... | 1,200 | 1,202 | F | **321**..... | 0,778 | 0,787 | tf |

Cette phase évolue beaucoup avec le temps à la température ambiante : les raies des diagrammes électroniques deviennent de plus en plus fines. Après un mois de séjour sous une cloche à vide on constate la présence de raies que l'on peut attribuer à une surstructure présentant un réseau cubique à faces centrées, de paramètre $a = 5,85$ Å (structure type $Fe_3Al$).

TABLEAU III.

*Phase* β ($Cu_3Al$), *ordonnée, cubique à faces centrées.* $a = 5,85$ (type $Fe_3Al$).

| $p^2+q^2+r^2$. | $d$ (mes.). | $d$ (calc.). | Int. | $p^2+q^2+r^2$. | $d$ (mes.). | $d$ (calc.). | Int. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **3**..... | 3,420 | 3,390 | m | **20**..... | 1,290 | 1,308 | tf |
| **8**..... | 2,080 | 2,064 | FF | **24**..... | 1,185 | 1,192 | F |
| **11**..... | 1,788 | 1,764 | f | **27**..... | 1,115 | 1,125 | f |
| **16**..... | 1,452 | 1,462 | f | **40**..... | 0,922 | 0,924 | – |

J'avais déjà constaté l'existence de surstructures dans la phase β du système Ag-Mg obtenu dans des conditions analogues (²). Le support sur

lequel on évapore influe sur la vitesse de l'évolution des alliages formés : sur NaCl fraîchement clivé cette évolution est plus rapide que sur une membrane de collodion.

Seuls les alliages obtenus sur les clivages de NaCl ont montré la présence de la phase $\gamma$ ($Cu_9Al_4$) dont les raies suivantes ont été identifiées :

TABLEAU IV.

*Phase* $\gamma$, *cubique simple* ($Cu_9Al_4$). $a = 8,70$.

| $p^2+q^2+r^2$ | $d$ (mes.). | $d$ (calc.). | Int. | $p^2+q^2+r^2$ | $d$ (mes.). | $d$ (calc.). | Int. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6..... | 3,52 | 3,55 | f | 54..... | 1,176 | 1,183 | F |
| 9..... | 2,862 | 2,90 | tf | 62..... | 1,098 | 1,105 | f |
| 14..... | 2,315 | 2,322 | tf | 64..... | 1,080 | 1,086 | F |
| 18..... | 2,05 | 2,05 | FF | 72..... | 1,046 | 1,050 | m |
| 24..... | 1,778 | 1,775 | m | 90..... | 0,910 | 0,918 | tf |
| 36..... | 1,445 | 1,450 | m | 108..... | 0,833 | 0,835 | m |
| 46..... | 1,292 | 1,282 | tf | 114..... | 0,818 | 0,814 | m |
| 48..... | 1,263 | 1,256 | m | | | | |

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés phénylés de l'amino-2-thiazol et de leurs produits de bromuration.* Note de M^lle^ **YVONNE GARREAU**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le caractère du brome dans les principaux types de composés phénylés est semblable à celui des composés méthylés correspondants. Si la position (5) est libre (phényl amino-2 méthyl-4 bromo-5 thiazol), le brome situé en (5) est très labile et remplaçable par un hydrogène ; si la position (5) est occupée : (imino-2 phényl-5 bromo-5 thiazoline et imino-2 méthyl-4 phényl-5 bromo-5 thiazoline), le brome situé en (5) est extrêmement labile et substituable par un oxhydrile.

J'ai indiqué, dans plusieurs Notes précédentes, l'influence sur les propriétés de l'atome de brome en position (5), d'un ou plusieurs substituants méthylés dans toutes les positions possibles (1).

J'ai alors recherché si le remplacement d'un radical méthyle par un radical phényle ne se traduirait pas par un changement de propriétés, du moins dans les cas principaux.

Dans cet ordre d'idée, j'avais déjà décrit l'amino-2 phényl-4 bromo-5 thiazol (2), qui oxyde les solutions d'iodure de potassium, comme l'amino-2 méthyl-4 bromo-5 thiazol.

Afin d'obtenir le bromhydrate de phénylamino-2 méthyl-4 bromo-5 thiazol, on commence par préparer le chlorhydrate de phénylamino-2 méthyl-4 thiazol,

(1) *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 814 et 1022 ; **232**, 1951, p. 847 et 982 ; **234**, 1952, p. 964.

(2) *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 963.

à partir de la chloracétone et de la phénylthiourée. Les paillettes qui se forment, F 153°, sont très solubles dans l'eau, surtout à chaud (recristallisation), les alcools méthylique et éthylique, le chloroforme, l'acétone. Mises en solution aqueuse, elles sont traitées par l'ammoniaque et la base libérée est extraite par l'éther.

Cette base ($C_{10}H_{10}N_2S$), F 117°, est insoluble dans l'eau, même chaude, soluble dans les alcools méthylique et éthylique chauds (recristallisation); soluble à froid dans l'acétone, le benzène, le chloroforme et l'éther; insoluble dans l'éther de pétrole.

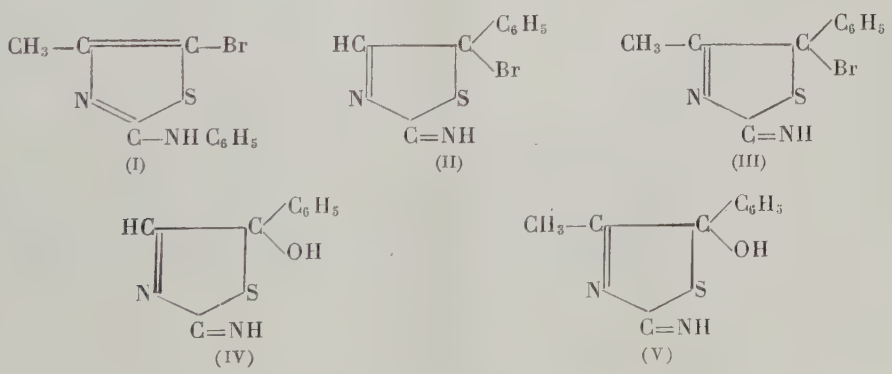
L'acide bromhydrique fournit ensuite le bromhydrate ($C_{10}H_{11}N_2SBr, H_2O$), de propriétés physiques semblables à celles du chlorhydrate, et dont le traitement par le brome, de façon habituelle, donne le bromhydrate de phénylamino-2 méthyl-4 bromo-5 thiazol (I) ($C_{10}H_{10}N_2SBr_2, H_2O$) dont les aiguilles, F 200°, sont très solubles dans les alcools méthylique et éthylique chauds (recristallisation), solubles à chaud dans le dioxane.

Ici, comme dans le produit méthylé sur l'azote (2), le brome lié en (5) est labile et libère rapidement l'iode d'une solution d'iodure de potassium.

Les dérivés de l'amino-2 phényl-5 thiazol ($C_9H_8N_2S$) et de l'amino-2 méthyl-4 phényl-5 thiazol ($C_{10}H_{10}N_2S$) se préparent à partir de l'aldéhyde bromo-phénylacétique et de la benzylméthylcétone bromée et de la thiourée. Le bromhydrate d'amino-2 phényl-5 thiazol et le bromhydrate d'amino-2 méthyl-4 phényl-5 thiazol ainsi obtenus se présentent sous forme d'aiguilles.

La base, amino-2 phényl-5 thiazol cristallise en paillettes, F 184°, insolubles dans l'eau, solubles à froid dans l'alcool méthylique, à chaud dans l'alcool absolu (recristallisation) solubles dans l'acétone et le dioxane, moins solubles dans le benzène et l'éther.

Traitée par le brome en solution bromhydrique, elle donne le bromhydrate d'imino-2 phényl-5 bromo-5 thiazoline ($C_9H_8N_2SBr_2$) (II).




Le bromhydrate d'amino-2 méthyl-4 phényl-5 thiazol, F 150°, est aussi purifié en passant par la base, qui présente des propriétés physiques comparables à celles de la base précédente. En milieu bromhydrique, traitée par le

brome, elle donne le bromhydrate d'imino-2 méthyl-4 phényl-5 bromo-5 thiazoline ($C_{10}H_{10}N_2SBr_2$) (III).

Ces deux composés se comportent en milieu aqueux comme les dérivés méthylés correspondants (1), c'est-à-dire que l'atome de brome placé en (5) est d'une grande labilité; il ne provoque pas la libération d'iode en présence d'iodure de potassium et est très facilement remplacé par un oxhydrile.

J'ai réussi à isoler les produits formés :

Le bromhydrate d'imino-2 phényl-5 hydroxy-5 thiazoline ($C_9H_9ON_2SBr$) (IV), sous forme d'aiguilles, F 180°, solubles dans l'eau chaude, les alcools méthylique et éthylique, l'acétone, le chloroforme;

Le bromhydrate d'imino-2 méthyl-4 phényl-5 hydroxy-5 thiazoline ($C_{10}H_{11}ON_2SBr$) (V) cristallise aussi en aiguilles, solubles dans l'eau et les principaux solvants usuels.

Étant donnée la grande analogie qui existe entre ces deux corps et les dérivés méthylés correspondants, la position du brome ne fait pas de doute. On ne verrait guère d'ailleurs d'autre possibilité que la substitution d'un noyau phénylé, mais par oxydation de ces corps par $MnO_4K$, on obtient de l'acide benzoïque et non un acide bromobenzoïque.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une méthode de préparation des amino-2 phénols N-dialcoylés.* Note de MM. **Robert Torossian** et **Charles Sannié**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action du borohydrure de potassium sur les sels d'alcoylbenzoxazolium provoque la réduction et l'ouverture simultanée de l'hétérocycle avec formation d'amino-2 phénols N-disubstitués.

Il n'existe pas de méthode générale pour préparer les amino-2 phénols N-dialcoylés; seuls sont connus les premiers termes : N-diméthyl, N-diéthyl et N-méthyléthylamino-2 phénols. Ils sont obtenus, soit par substitution directe de l'amine primaire (1), soit par hydrolyse du diéthylamino-2 phénétidine (2), soit encore par réduction électrolytique du méthylacétamide-2 phénol (3).

Nous avons constaté que l'action du $BH_4K$ sur les sels d'alcoylbenzoxazolium provoque la réduction et l'ouverture simultanée de l'hétérocycle, avec formation d'amino-2 phénols N-disubstitués. La préparation des benzoxazoles (4) et

(1) J. Pinnow, *Ber. Dtsch. Chem. Gesell.*, **32**, 1899, p. 1401.

(2) M. Forster, *J. pr. Chem.*, **21**, 1880, p. 367.

(3) F. H. Lees et F. Sedden, *J. Chem. Soc.*, **83**, 1903, p. 750.

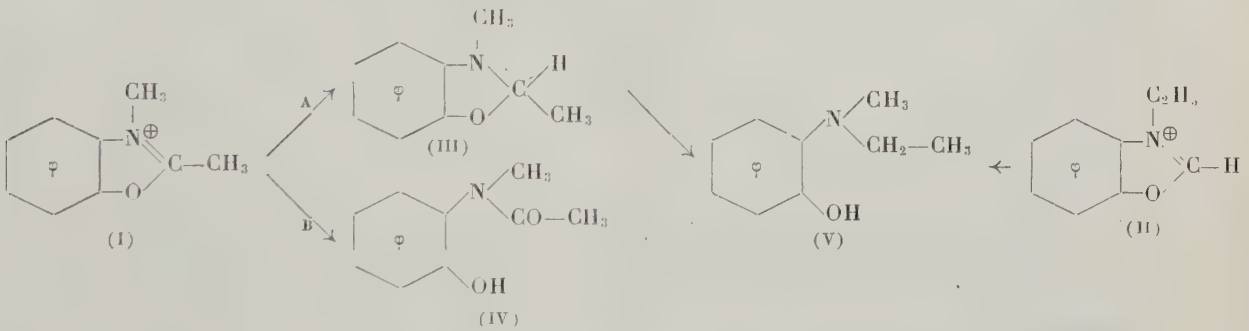
(4) W. G. Bywater, W. R. Coleman, O. Kamm et H. H. Merrit, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1945, p. 905.

de leurs sels quaternaires ([5]) étant bien connue, il en résulte une méthode simple de préparation des amino-2 phénols N-dialcoylés :

Le mode opératoire utilisé pour la réduction du sel d'alcoylbenzoxazolium est extrêmement simple :

Une solution aqueuse de $BH_4K$ à 5 % est versée par petites fractions dans une suspension aqueuse du sel d'alcoylbenzoxazolium. On extrait l'amine formée à l'éther et la purifie par distillation sous azote. Ainsi, l'iodométhylate du méthyl-2 benzoxazole (I) conduit au méthyléthylamino-2 phénol (V), $É_{17}$ 95-97°. Rdt 85 %. Analyse : calculée pour $C_9H_{13}ON$, C 71,52, H 8,69, N 9,27; trouvé : C 71,25, H 8,65, N 9,35. Iodométhylate, F 181°. Chlorhydrate, F 149°. Le point de fusion du chlorhydrate est identique à celui décrit par Shedden ([3]).

En traitant, par ce mode opératoire, l'iodométhylate du benzoxazole (II), on aboutit au même méthyléthylamino-2 phénol (V).




L'obtention de l'amino-2 phénol disubstitué (V) à partir du sel d'alcoylbenzoxazolium suppose la formation intermédiaire, soit de la benzoxazoline (III), soit de l'amide-phénol correspondante (IV). Il y aurait, soit réduction puis ouverture de l'hétérocycle (A), soit hydrolyse du sel quaternaire et réduction de l'amide (B). La benzoxazoline n'a jamais pu être isolée; par contre, il est possible, par hydrolyse (5) de l'iodométhylate du méthyl-2 benzoxazole (I) d'obtenir l'amide-phénol. Mais le $BH_4K$ s'est révélé inefficace pour réduire cette amide substituée en amine. Nous devons donc admettre que, lors de la réduction, le sel quaternaire ne s'hydrolyse pas pour ensuite être réduit, mais que la réduction du noyau oxazolique doit en précéder l'ouverture.

Suivant la nature du sel d'alcoyle fixé à l'azote et la longueur de la chaîne carbonée des benzoxazoles substitués en position 2, différents aminophénols peuvent être préparés.

Nous avons ainsi obtenu les dérivés suivants :

---

([5]) L. M. Clark, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 232.

| Benzoxazole. | Sel quaternaire. | Amino-2 phénol. | P. F. | Iodométhylate P. F. |
|---|---|---|---|---|
| Benzoxazole | $ICH_3$ | N-diméthyl | 45-46° | 217-218° |
| Méthyl-2 benzoxazole | $ICH_3$ | N-méthyléthyl | P. E. 95- 96°/17 mm | 184-185 |
| Benzoxazole | $IC_2H_5$ | | | |
| Éthyl-2 benzoxazole | $ICH_3$ | N-méthyl-*n*.propyl | 107-108°/20 mm | 168-169 |
| Benzoxazole | Br *n*.$C_4H_9$ | N-méthyl-*n*.butyl | 138-142°/25 mm | — |
| *n*.Amyl-2 benzoxazole | $ICH_3$ | N-méthyl-*n*.héxyl | 142-145°/25 mm | — |
| *n*.Heptyl-2 benzoxazole | $ICH_3$ | N-méthyl-*n*.octyl | 172-175°/25 mm | — |
| Benzoxazole | I *n*.$C_8H_{17}$ | | | |

Ces amines solubles dans les alcalis et les acides concentrés donnent, avec le chlorure ferrique, une coloration variant du rouge sombre au brun foncé. Elles sont instables, s'oxydent et se résinifient rapidement.

Lorsque la longueur de l'un des radicaux alcoylés fixé à l'azote croît, ce radical a tendance, sous l'action des acides, à se séparer de l'atome d'azote. Cette rupture est déjà provoquée par l'acide oxalique. Ainsi, le méthyl-*n*-hexylamino-2 phénol forme avec l'acide oxalique un composé qui, à l'analyse élémentaire, correspond à l'oxalate du méthylamino-2 phénol (Calculé % $C_9H_{11}O_5N$, N 6,60; trouvé % N 6,58). L'amine a été ultérieurement isolée, F 95-96° (3).

L'action de l'iodure de méthyle sur ces aminophénols N-dialcoylés remplace le radical le plus long par un groupe méthyle. Il se forme, sauf pour les trois premiers termes, l'iodométhylate du diméthyl-amino-2 phénol. Pour caractériser les amines très substituées, il a fallu les stabiliser sous forme de reineckates.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Passage des nitriles aromatiques aux aldéhydes correspondants.* Note de M. **Alain Horeau** et Mme **Andrée Ormancey**, présentée par M. Marcel Delépine.

On sait que la réaction de Blaise (1), que l'un de nous a mise au point avec J. Jacques, permet de préparer certains esters-β cétoniques par action des nitriles sur les esters α bromés (2), (3). C'est ainsi que le méthoxy-6 cyano-2 naphtalène (I), quand on le fait réagir sur le zinc dans le benzène en présence de bromoisobutyrate d'éthyle, se transforme avec un excellent rendement en cétoester (II).

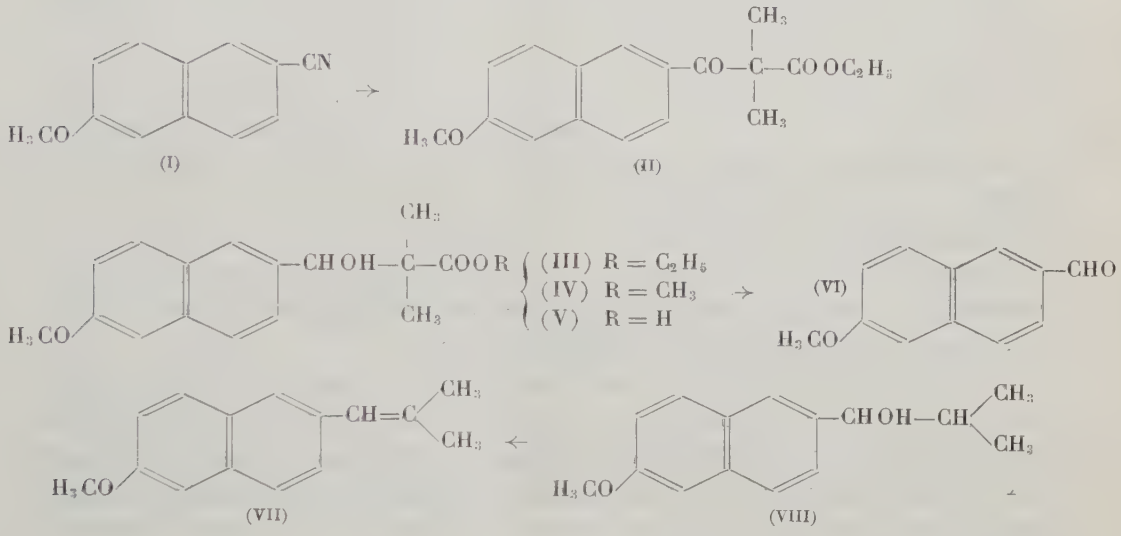
Ayant particulièrement étudié ce dernier produit, utilisable pour la synthèse d'œstrogènes de la série allénolique, nous avons constaté qu'il est

(1) *Comptes rendus*, 132, 1901, p. 478.

(2) A. Horeau et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim.*, 14, 1947, p. 58.

(3) A. Horeau et J. Jacques, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1113.

facilement hydrogéné en solution alcoolique en présence de nickel de Raney et se transforme quantitativement en alcool secondaire-ester (III) F 97°. $C_{18}H_{22}O_4$, trouvé %, C 71,33; H 7,21; calculé %, C 71,50; H 7,33. Cet alcool-ester, par chauffage à 260°, subit un clivage très rapide avec une perte de poids correspondant exactement au départ d'une molécule d'isobutyrate d'éthyle (exemple : perte %, trouvé, 38,1; calculé, 38,4). Le résidu solide fournit par cristallisation l'aldéhyde méthoxy-6 naphtoïque-2 (VI) F 79°. $C_{12}H_{10}O_2$, trouvé %, C 77,07; H 5,35; calculé %, C 77,40; H 5,41.



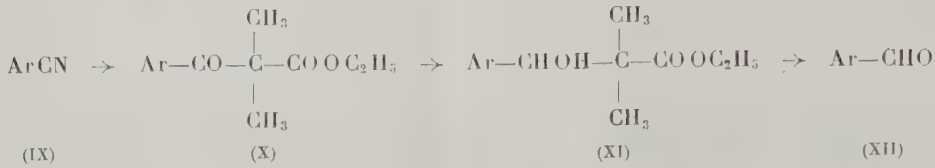

Par ailleurs l'action sur cet aldéhyde du bromoisobutyrate de méthyle suivant Réformatsky fournit un nouveau carbinol ester (IV) F 114°. $C_{17}H_{20}O_4$, trouvé %, C 70,85; H 7,17; calculé %, C 70,81; H 6,99, qui subit le clivage indiqué dans le cas de l'ester éthylique avec la même facilité.

La saponification de ces carbinols-esters (III) et (IV) conduit avec un rendement quantitatif à l'acide-alcool correspondant (V) F 180°. $C_{16}H_{18}O_4$, trouvé %, C 70,23; H 6,66; calculé %, C 70,05; H 6,61. Celui-ci, chauffé dans les mêmes conditions que ses esters, se décompose aussitôt après sa fusion, et à 240° tout dégagement gazeux a cessé. Dans ce cas on obtient un mélange d'où l'on retire essentiellement, par recristallisation, l'éthylénique (VII) qui résulte de la décarboxylation de l'acide, suivie de déshydratation F 84°. $C_{15}H_{16}O$, trouvé %, C 84,59; H 7,68; calculé %, C 84,87; H 7,60.

La constitution de ce produit a été vérifiée par sa synthèse. Par hydrogénation dans l'alcool, en présence de Nickel de Raney le méthoxy-6 isobutyryl-2 naphtalène déjà connu fournit un carbinol nouveau (VIII) F 46°. $C_{15}H_{18}O_2$, trouvé % C 77,78; H 7,8; calculé %, C 78,23; H 7,88, dont la déshydratation par le bisulfate de potassium conduit au même corps (VII) F 84°. Cependant la décarboxylation de cet acide n'est pas quantitative; en effet, le

chauffage en tube scellé d'une petite quantité a montré qu'il ne se forme environ que 50 % du volume de gaz carbonique théorique (56,7 mg ont donné 2,38 cm³ de gaz à 0° sous 760 mm entièrement absorbable par la potasse, théorie, 4,68 cm³) et de l'acide isobutyrique.

Quoi qu'il en soit, le chauffage des esters eux-mêmes permet un passage très pratique des nitriles aromatiques aux aldéhydes correspondants avec un excellent rendement :




Nous avons essayé cette réaction dans d'autres cas pour en vérifier la généralité.

Par exemple :

A. Ar = $C_6H_5$. Le benzonitrile est transformé en céto-ester (X) puis en carbinol (XI) dont le clivage, dans les conditions indiquées, fournit le benzaldéhyde caractérisé par sa semicarbazone F 225°.

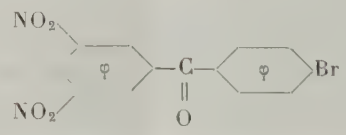
B. Ar = $C_{10}H_9$. 11,25 g de cyano-2 naphtalène fournissent 15 g de cétoester brut $É_{14}$ 205-215° et 13,3 g de produit pur $É_{14}$ 204-206°. Son hydrogénation dans l'alcool en présence de nickel de Raney, à froid et à la pression ordinaire, dure 1 h et donne 12,9 g du carbinol-ester F 67-68°5 et le clivage fournit après distillation $É_{14}$ 158-161°, 6,85 g d'aldéhyde cristallisé déjà connu. Rendement global 60 % à partir du nitrile.

Cette méthode qui aboutit aux mêmes résultats que la réaction de Stephen (¹) nous a paru digne d'être signalée en raison de sa facilité.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation du chlorure de dinitro-3.5 benzoyle et du bromobenzène.* Note de M^lle **Françoise Bardone**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Le chlorure de dinitro-3.5 benzoyle et le bromobenzène en présence de chlorure d'aluminium engendrent la dinitro-3.5 benzophénone et la dinitro-3.5 bromo-4′ benzophénone. L'acide nitrique, sans action sur cette dernière, nitre une fois, puis deux la dinitro-3.5 benzophénone.

En vue de préparer la dinitro-3.5 bromo-4′ benzophénone,




(¹) *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 1874.

nous avons fait réagir sur le chlorure de dinitro-3.5 benzoyle (1) le bromobenzène en présence de chlorure d'aluminium. Nous avons constaté que, suivant les conditions dans lesquelles la réaction est effectuée, les résultats sont différents.

En employant le sulfure de carbone comme solvant, avec les quantités théoriques de bromobenzène et de chlorure d'aluminium, et en chauffant pendant 2 h, la réaction donne uniquement la dinitro-3.5 benzophénone que nous avons d'ailleurs identifiée avec celle obtenue directement par action du benzène et du chlorure d'aluminium sur le même chlorure d'acide (2).

Avec le nitrobenzène comme solvant, et dans les mêmes conditions, le résultat de la réaction est un mélange de dinitro-3.5 benzophénone et de dinitro-3.5 bromo-4′ benzophénone.

De même, sans autre solvant que le bromobenzène, la réaction évolue vers la production de 60 % de dinitro-3.5 benzophénone contre à peine 10 % de dinitro-3.5 bromo-4′ benzophénone. Pour éviter le plus possible la formation de dinitro-3.5 benzophénone, il faut opérer en présence d'un grand excès de bromobenzène (100 $cm^3$ pour 1/50 mol); on a pu ainsi obtenir 45 % de dinitro-3.5 bromo-4′ benzophénone pour 24 % de dinitro-3.5 benzophénone.

Enfin, toujours avec le bromobenzène, seul solvant, si l'on opère sous pression réduite il ne se forme plus que de la dinitro-3.5 bromo-4′ benzophénone avec un rendement de 70 à 75 %.

L'étude de la cétone bromée a montré qu'elle est accompagnée d'une faible quantité de cétone chlorée correspondante dont il est très difficile de la séparer, les deux produits paraissant isomorphes; l'origine de cette substitution partielle du chlore au brome est imputable à des échanges d'halogènes entre bromobenzène et chlorure d'aluminium.

De toutes ces expériences il semble résulter que la formation de dinitro-3.5-benzophénone au cours de cette réaction soit due à la décomposition plus ou moins partielle du bromobenzène sous l'influence du chlorure d'aluminium (3) en benzène, dibromobenzène, chlorobenzène, etc. Mais, jusqu'ici nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation de dibromobenzène ou d'un produit quelconque plus bromé que la cétone attendue.

Il reste donc à rechercher le sort du brome qui a disparu et a été remplacé par l'hydrogène. Seule la mise en évidence d'un produit plus oxydé que les réactifs de départ expliquerait cette réduction. Les sous-produits de la réaction sont bromés ; nous n'avons pu réussir à les identifier, mais leur

---

(1) Berend Heymann, *J. prakt. Chem.* 65, 1902, p. 291.

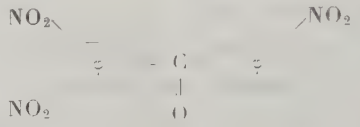
(2) Chardonnens, *Helv.*, **12**, 1929, p. 657.

(3) Copisarow, *J. Chem. Soc.*, **119**, 1921, p. 442.

importance permet difficilement de leur imputer le déficit de brome constaté, et le phénomène reste mystérieux.

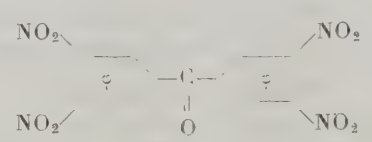
La dinitro-3.5 bromo-4′ benzophénone, très peu soluble à chaud dans l'alcool, et peu dans le benzène, fond à 178°; Oxime : 164°; Phénylhydrazone : 260°.

Pour essayer de les oxyder, nous avons fait réagir sur ces deux cétones l'acide nitrique dilué. Après 6 h de chauffage, la dinitro-3.5 bromo-4′-benzophénone n'a pas réagi; la dinitro-3.5 benzophénone donne un produit blanc, difficilement soluble dans l'alcool, la trinitro-3.5.3′ benzophénone



qui fond à 159°.

Ce composé, chauffé à son tour avec un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique, conduit au dérivé tétranitré



la tétranitro-3.5.3′.5′ benzophénone, également incolore, peu soluble dans l'alcool et qui fond à 250°.

Le chauffage prolongé avec l'acide nitrique dilué s'est révélé le meilleur mode de séparation des deux cétones.

Nous espérions que le brome de la dinitro-3.5 bromo-4′ benzophénone manifesterait quelque mobilité, les polarités de la molécule la rapprochant du chlorure de picryle; jusqu'ici elle semble manifester une inertie voisine de celle du bromobenzène. Nos essais continuent.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Facies des cristaux fonction de la sursaturation des eaux mères.* Note de M. **Raymond Kern**, présentée par M. Charles Mauguin.

Dans une étude antérieure sur la croissance des cristaux d'halogénures alcalins par voie humide (1) nous avons mis en évidence que le facies des cristaux formés dépendait de la vitesse d'évaporation des eaux-mères.

Dans la présente Note, nous avons cherché à préciser la propriété physique de la solution responsable de ces changements de facies.

(1) R. Kern, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 970, 1379 et 1696.

A l'aide de mesures d'indice de réfraction de la solution, nous avons déterminé la concentration des eaux-mères ainsi que ses variations au voisinage des cristaux en voie de croissance. Un tracé préalable des courbes concentration-indice de réfraction et l'extrapolation de ces courbes au delà de la concentration de saturation, nous a permis de mesurer le degré de sursaturation de la solution.

Une méthode interférentielle due à Françon [2] nous a servi à étudier les variations de la concentration autour des cristaux. Ces résultats ont fait l'objet d'un Mémoire détaillé [3]. D'autre part, à l'aide d'un réfractomètre demi-boule d'Abbe-Pulfrich, nous avons mesuré les valeurs absolues des concentrations auxquelles se produisent les changements de facies. Ce sont ces résultats que nous indiquons ici.

L'étude a porté sur les sels des types NaCl et CsCl en solution aqueuse et en solution dans $CH_3OH$. Les résultats obtenus sont les suivants :

1° Aux concentrations voisines de la valeur de la saturation les faces cristallines qui apparaissent sont les faces (100) pour le type NaCl, (110) pour le type CsCl. Lorsque la solution se sursature de plus en plus, des formes dendritiques apparaissent. Pour les sels type NaCl les excroissances se produisent suivant [111], suivant [100] pour les sels type CsCl.

2° Pour une valeur encore supérieure de la sursaturation, bien déterminée pour chaque couple sel-solvant, des formes différentes prennent naissance; (111) dans le cas type NaCl, (100) pour le type CsCl. Au delà de ces sursaturations, on constate de nouveau un facies dentritique: les formes (111) du type NaCl présentant des excroissances suivant la direction [100].

Dans le tableau ci-dessous nous indiquons pour une température de 20° environ les valeurs de la concentration C de la solution aqueuse pour lesquelles il y a changement de facies (100) → (111) pour les sels type NaCl. (Les concentrations sont exprimées en grammes pour 100 g d'eau.)

| Sels | NaF. | NaCl. | KCl. | KBr. | KI. | $NH_4I$. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Concentration de saturation S | 4,3 | 35,8 | 34,5 | 67,5 | 144,2 | 171,2 |
| C | 5,7 | 44,0 | 43,2 | 88,0 | 157,7 | 177,3 |
| $\Delta = C - S$ | 1,4 | 8,2 | 8,7 | 10,5 | 13,5 | 6,1 |

Ces résultats sont figurés sur le graphique, où se trouvent portés en abscisses les concentrations en moles de sel pour 100 moles d'eau et en ordonnées le degré de sursaturation $\Delta/S$.

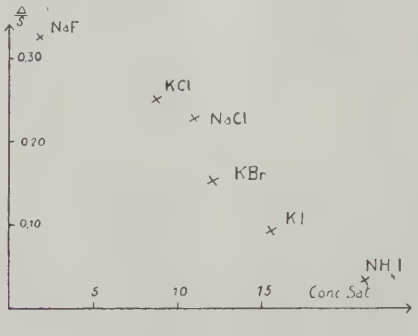
Des résultats analogues ont été obtenus avec le méthanol comme solvant. Les mesures de la série CsCl sont difficiles à exécuter avec une précision suffisante.

---

(2) *Revue d'Optique*, **31**, 1952, n° 2, p. 65.

(3) S. Goldsztaub et R. Kern, *Acta Crystallographica* (sous presse).

On voit donc, que les changements des facies se produisent à un degré de sursaturation bien déterminé pour un sel et un solvant donné. Par contre, la sursaturation nécessaire pour que des germes se forment dépend, d'après Amsler (4), non seulement de la vitesse avec laquelle le système se sursature mais également de son histoire antérieure.




On peut essayer de rendre compte de ces faits par le mécanisme suivant : Nous supposerons que les faces du cristal soient solvatées par les molécules du solvant. Cette solvatation est d'autant plus forte que le champ de la face cristalline est lui-même plus intense. C'est ainsi que les plans réticulaires de densité élevée, (111) de NaCl et (100) de CsCl, contiennent alternativement des ions positifs et négatifs. Ils produisent donc un champ plus fort que les plans (100) de NaCl et (110) de CsCl qui contiennent à la fois des ions de signes contraires. Donc les dipôles du solvant seront plus fortement fixés aux premiers qu'aux seconds. Une sursaturation élevée correspond à une diminution de la concentration en solvant; elle peut produire une désolvatation des faces à champ faible. De ce fait, la vitesse de croissance des faces désolvatées est devenue plus élevée. Si cette augmentation de vitesse est suffisante il peut en résulter une inversion dans l'ordre des vitesses de croissance des faces. Or, on sait que les faces qui apparaissent ont les vitesses de croissance les plus faibles. C'est ce qui a lieu pour les faces (100) et (111) de NaCl et (110) et (100) de CsCl.

Les expériences faites sur NaCl et résumées dans le graphique ci-dessous montrent :

1° que le changement de facies (100) → (111) se produit à un degré de sursaturation d'autant plus élevé que la concentration de saturation en moles d'eau est elle-même plus élevée.

2° que cette sursaturation varie dans le même sens que les champs des faces cristallines des différents halogénures alcalins.

---

(4) *Helv. Phys. Acta*, 15, 1942, p. 699.

Nous avons étudié d'autres espèces cristallines qui présentent une interaction avec le solvant. Elles sont également susceptibles de changer de faciès par simple jeu de la sursaturation.

GÉOPHYSIQUE. — *Influence de l'éclipse solaire du 25 février 1952 sur la région ionosphérique E en Afrique Équatoriale.* Note (*) de M. **Stéphane Estrabaud**, présentée par M. Pierre Lejay.

Des sondages ionosphériques ont été effectués à Bangui (4°22′ N, 18°36′ E) lors de l'éclipse solaire du 25 février 1952. Les heures (T. U.) des quatre contacts sont les suivantes, pour un lieu d'observation situé à 125 km d'altitude :

1er à 7 h 1,9 m; 2e à 8 h 20,3 m; 3e à 8 h 21,5 m; 4e à 9 h 48,2 m.

L'angle zénithal solaire $\chi$ prenait des valeurs telles que $\cos\chi = 0{,}492$ à 7 h 0 m, 0,751 à 8 h 20 m, 0,925 à 9 h 45 m. Les sondages avaient lieu toutes les 10 mn jusqu'à 7 h 20 m, toutes les 5 mn à partir de 7 h 25 m.

1. L'allure des phénomènes est visible sur la figure 1, représentant la fréquence critique ordinaire de la plus élevée des stratifications de la région E que leur évolution diurne permette de distinguer de $E_2$ (1). On remarquera que l'heure exacte à laquelle débutent les effets de l'éclipse, quoique un peu douteuse, est certainement comprise entre 5 et 20 mn *avant* le premier contact. Celui-ci n'est marqué par rien, mais les sondages, trop espacés, ne permettent pas d'en tirer de conclusion.

L'interprétation la plus raisonnable est d'admettre l'existence de deux régions solaires plus actives que le reste. L'une d'elle serait située dans la couronne, vers le bord Ouest, se projetant à l'extérieur du disque solaire, jusqu'à une distance de celui-ci de l'ordre de 5 à 6′, car son occultation débuterait vers 6 h 45 m et sa réapparition vers 8 h 5 m. L'autre zone active, dont l'occultation débuterait vers 8 h 10 m, serait vraisemblablement liée à la présence, au voisinage du bord Est, mais se projetant à l'intérieur du disque, d'un centre actif. On trouvera sur la figure 2 une représentation de l'activité coronale à la date du 25 février.

2. L'étude quantitative découle de la relation empirique, fournie par la médiane adoucie des matinées de contrôle, entre l'angle zénithal solaire et la densité électronique. Elle peut s'écrire $N^{1,6}\cos^{-1}\chi = \text{const.}$ et peut s'interpréter de trois façons différentes.

A. Ce serait une intégrale approchée de l'équation

$$\frac{dN}{dt} + \alpha N^2 = q_0 \cos\chi, \qquad \text{avec} \quad \alpha = 10^{-8}\,(\text{él, cm}^3, \text{s}).$$

(*) Séance du 16 février 1953.

(1) R. Rivault, *Note Préliminaire L. N. R.*, n° 157.

Dans cette hypothèse, une analyse analogue à celle de Minnis (²) montrerait une augmentation brutale de la cause ionisante aussitôt après la totalité. La suggestion, faite par Minnis, de l'existence d'une région active au voisinage immédiat du bord Ouest ne cadre pas avec les données de Bangui, car il faudrait lui attribuer environ 50 % du rayonnement total et expliquer pourquoi son

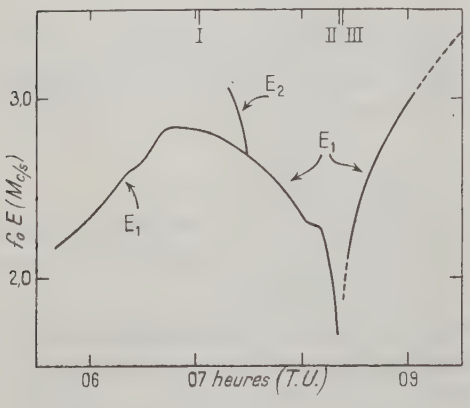



Fig. 1.

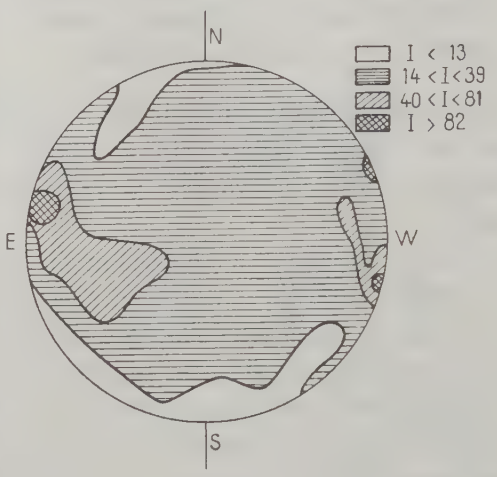



Fig. 2.

occultation, vers le moment du premier contact, passerait inaperçue. De même, si l'on admettait qu'il s'agit de la photodissociation d'ions négatifs accumulés durant la totalité, il faudrait expliquer pourquoi la zone coronale Ouest (15 à 20 % du rayonnement total dans cette hypothèse) qui est, à 8 h 25 m, dégagée depuis longtemps, pourrait être ionisante sans être dissociante. Aucune autre valeur de $\alpha$ n'est davantage satisfaisante.

B. $N^{1,6}\cos^{-1}\chi = \text{const.}$ s'expliquerait par une disparition des électrons par recombinaison dans un milieu où la hauteur d'échelle aurait un gradient vertical positif $dN/dz = 1/4$ (³), le coefficient $\alpha$ étant assez grand pour que $dN/dt$ soit constamment négligeable devant $\alpha N^2$. L'intensité de la radiation ionisante serait proportionnelle à $N^2\cos^{-1,25}\chi$ et la seule difficulté serait la valeur de la chute de densité électronique entre 6 h 40 m et 7 h 0 m, trop forte par rapport à la valeur résiduelle à 8 h 20 m.

C. $N^{1,6}$ ne serait qu'une approximation de $\alpha N^2 + \beta N$. Il y aurait donc à la fois recombinaison et rattachement, les coefficients étant là encore assez grands pour que $dN/dt$ soit négligeable. Le rattachement serait limité principalement non par photo-dissociation mais par collision. Il pourrait, par exemple, exister plusieurs sortes d'ions négatifs, dont certaines seules ($O^-$ et $O_2$) seraient photo-

(²) *Nature*, **170**, n° 4324, 1952, p. 453.

(³) M. Nicolet, *Journ. of Atmosph. and Terrest. Physics*, 1, 1951, p. 14 à 59.

dissociables et joueraient un rôle dans les phénomènes du lever du Soleil. L'intensité ionisante serait proportionnelle à $N^{4,6}\cos^{-1}\chi$, et la difficulté soulevée par l'hypothèse B disparaîtrait, l'efficacité de la zone coronale Ouest pouvant être chiffrée à environ 10 % du total.

3. Il est intéressant de noter en outre que la fréquence critique de $E_2$ décroît brusquement au début de l'éclipse et qu'à partir de 7 h 30 m $E_2$ est occultée par $E_1$. Cette observation pose le problème de la région solaire responsable de $E_2$.

GÉOPHYSIQUE. — *Sur un mode de calcul des anomalies isostatiques.* Note de M. **Henri de Cizancourt** présentée, par M. Pierre Lejay.

Une méthode de calcul des anomalies isostatiques, fondée sur l'équilibre des tensions verticales provoquées par les charges topographiques, dans l'hypothèse de la relaxation, et des poussées dues à la déformation du milieu sous-jacent, est présentée. Elle définit les masses compensatrices sans faire intervenir des coefficients arbitraires et permet d'étudier la nature physique des équilibres ou déséquilibres isostatiques.

Les modes de calcul habituels des anomalies isostatiques sont fondés sur des définitions des masses compensatrices, qui sont à considérer plutôt comme des artifices de calcul que comme représentatives d'une conception physique.

Au cours d'études sur l'interprétation de certaines anomalies de la pesanteur, dans l'hypothèse de la déformation plastique, il est apparu l'intérêt qu'il y aurait à disposer d'un mode de calcul des anomalies isostatiques cohérent avec l'hypothèse physique utilisée. Le mode de compensation envisagé dans la présente Note est défini comme celui qui équilibre en chaque point d'une surface de niveau (ou en chaque point d'un volume limité par deux surfaces de niveau) les contraintes développées par les charges topographiques, et dans l'hypothèse de la relaxation.

Considérons une charge P posée sur la surface d'un milieu composé de deux zones de densité différente séparées par une surface de niveau S. Elle développera un système de contraintes qui déformera la surface S provoquant ainsi une poussée, qui, lorsque l'équilibre sera établi, sera égale en chaque point à la contrainte verticale et cette condition définit entièrement la masse compensatrice. On sait par ailleurs que, dans l'hypothèse de la relaxation, les contraintes sont indépendantes des constantes physiques du milieu, de sorte que la forme de la masse compensatrice peut être calculée malgré l'incertitude des valeurs de certaines constantes.

Il n'est évidemment pas nécessaire de se placer dans l'hypothèse où le milieu se décompose en deux zones seulement et la même définition s'appliquera à un milieu composé de couches successives de densité croissante, le nombre de ces couches pouvant être aussi grand qu'on le désire.

Cette méthode de calcul présente avec celle développée par M. Vening-Meinesz d'évidentes analogies, mais aussi les deux différences suivantes :

1° le fait que la forme des compensations est indépendante des constantes physiques et est entièrement définie par l'équation d'équilibre élimine le paramètre arbitraire dit « degré de régionalité »;

2° la compensation n'est pas localisée à un certain niveau, mais peut être répartie à l'intérieur d'un volume jusqu'à une profondeur aussi grande que les conceptions de la tectonique profonde peuvent l'exiger. On évite ainsi les limitations que l'hypothèse d'Airy, et celle de Vening-Meinesz qui en dérive, imposent à la forme des compensations.

On peut donc dire que le mode de compensation isostatique envisagé par cette Note est à l'hypothèse de Pratt ce que celui de Vening-Meinesz est à l'hypothèse d'Airy.

On sait que, dans le cas simple d'une charge ponctuelle P, la contrainte verticale en un point de coordonnées $(r, \theta)$ par rapport à P et à la verticale passant par P, est, en appelant $h$ la profondeur,

$$N_v = \frac{3P}{2\pi}\frac{1}{r^2}\cos^3\theta \quad \text{ou} \quad \frac{3P}{2\pi}\frac{1}{h^2}\cos^5\theta,$$

de même, dans le cas d'une charge linéaire $\rho$ par unité de longueur

$$N_v = \frac{2\rho}{\pi}\frac{1}{h}\cos^4\theta.$$

On voit immédiatement que les puissances élevées de $\cos\theta$ ont pour effet de distribuer la masse compensatrice au voisinage de la verticale de la charge : 50 % de la compensation est comprise dans un cône de 37° environ d'ouverture.

La masse compensatrice étant ainsi définie, le calcul de la composante verticale de l'attraction qu'elle exerce en un point quelconque de la surface peut être effectué. Pour l'application de cette méthode à l'étude de longs profils gravimétriques à travers la Méditerranée, l'Afrique du Nord et le Sahara, le calcul a été conduit dans le cas des charges linéaires. On trouve alors, pour une compensation répartie suivant un plan à une profondeur $h$ :

$$A = 4f\rho'\frac{d^2h + 12h^3}{2(d^2 + 4h^2)^2}$$

et pour une compensation répartie à l'intérieur d'un volume limité par deux plans $h_0$ et $h_1$ :

$$A = \frac{f\rho'}{4(h_1 - h_0)}\left[3\log\frac{d^2 + 4h_1^2}{d^2 + 4h_0^2} - \frac{d^2 + 12h_1^2}{d^2 + 4h_1^2} + \frac{d^2 + 12h_0^2}{d^2 + 4h_0^2}\right],$$

$f$ étant la constante de la gravitation, $\rho'$ la masse de la charge par unité de longueur, $d$ la distance de la charge au point où l'attraction est calculée.

L'application de cette méthode à une région de fortes anomalies isostatiques comme la Méditerranée occidentale et l'Afrique du Nord a permis de montrer

que, dans certaines zones, l'attraction ainsi calculée est très voisine de l'anomalie de Bouguer observée, tandis que dans d'autres elles diffèrent considérablement, montrant ainsi que dans le premier cas, les reliefs sont compensés suivant un mode compatible avec l'hypothèse qui a servi au calcul précédent, alors que dans le second cas, il faut envisager pour les masses profondes un mode de distribution entièrement différent.

Des conclusions concernant l'évolution tectonique peuvent être déduites de ces comparaisons, qui font l'objet d'un travail en cours.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action du 2.4-dichlorophénoxyacétate de sodium et du 2.4-dichlorophénoxyacétate d'alkylamines sur la cicatrisation des cares chez le Pin maritime.* Note de MM. **Roger David** et **Willy Blieck**, présentée par M. Henri Devaux.

Lorsqu'une care est pratiquée dans le tronc d'un pin, un cal de cicatrisation se forme *à partir des bords* de l'entaille et au bout de plusieurs années finit par recouvrir toute la blessure. Grâce à l'application de dérivés de l'acide 2.4-D (2.4-dichlorophénoxyacétate de sodium et 2.4-dichlorophénoxyacétate d'alkylamines) en concentration convenable, nous avons pu obtenir la cicatrisation en une seule année par suite de la formation d'une prolifération cellulaire *sur toute la surface de la care.*

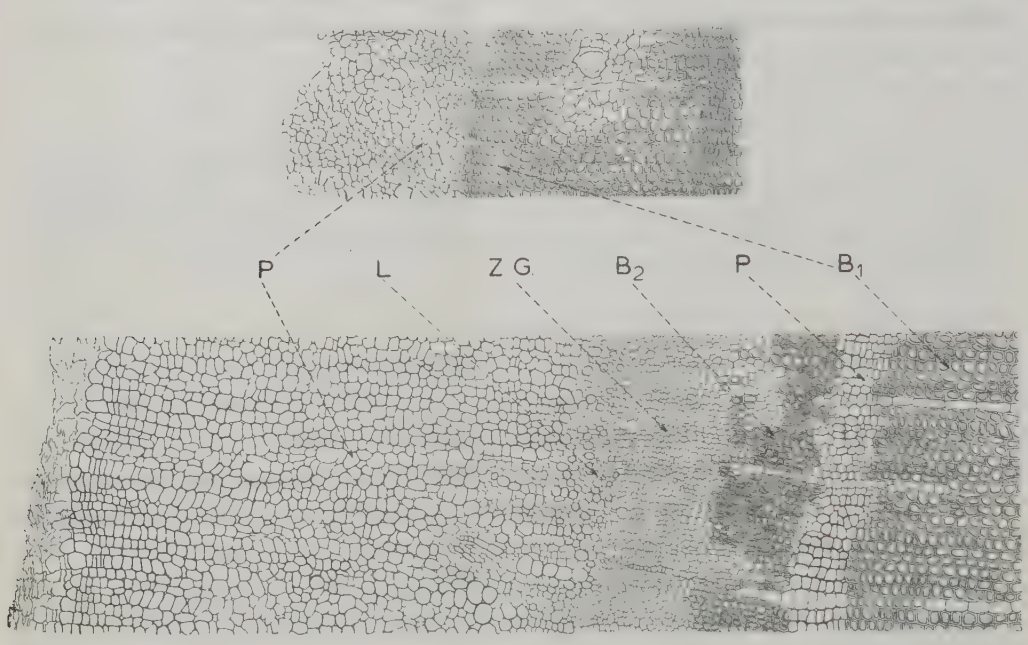
Nos cares ont été effectuées de la manière suivante : on enlève l'écorce, le liber et souvent même le cambium (« bark-chipping » américain) sur une largeur de 8 cm environ et une hauteur de 1,8 cm et l'on pulvérise sur la blessure la solution à expérimenter. Une nouvelle entaille est pratiquée de la même manière tous les dix jours, immédiatement au-dessus de la précédente. Une seule pulvérisation est effectuée sur chaque blessure tout de suite après sa réalisation.

Pour ces expériences, nous avons utilisé les dérivés de l'acide 2.4-D sous forme de solutions et d'émulsions huileuses. Ces dernières ont l'avantage de maintenir longtemps le produit actif à la surface des cares (1). L'émulsion contenait 10 % d'huile minérale émulsionnable et 90 % d'eau distillée.

Diverses concentrations ont été expérimentées. Chacune a été essayée sur cinq arbres. Certaines de ces concentrations (5 et 15 g/l de 2.4-D d'alkylamines et 0,5, 1, 4, 5, 8 et 20 g/l de sel de sodium de 2.4-D) ont provoqué à la surface des cares l'apparition de mamelons parenchymateux qui se sont accrus progressivement et ont fini par recouvrir toute la blessure. Les autres concentrations (20, 30, 40, 50 g/l de 2.4-D d'alkylamines

(1) En utilisant les solutions aqueuses, la blessure est lavée plus ou moins rapidement par la pluie.

et 40 g de sel de sodium du 2.4-D) n'ont provoqué qu'une prolifération cellulaire plus irrégulière ne recouvrant que partiellement la care; la partie du bois demeurée stérile présente alors une teinte brunâtre. Nous n'avons pas remarqué de différence importante entre l'effet produit par les émulsions et les solutions.




Coupes pratiquées dans un cal de cicatrisation prélevé à la surface d'une care 20 jours (*en haut*) et 34 jours (*en bas*) après la pulvérisation d'une solution à 5 g/l de sel de sodium de l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique. — $B_1$ : bois préexistant; P : parenchyme néoformé initial; Z. G. : zone génératrice néoformée donnant du bois ($B_2$) et du liber (L).

Lorsque les premières protubérances apparaissent, elles ont un aspect blanchâtre; elles deviennent vertes au fur et à mesure qu'elles s'étendent, puis le cal ainsi formé prend une coloration plus ou moins brunâtre.

Dans le cas d'une cicatrisation rapide et totale, l'examen microscopique des tissus de ce cal de cicatrisation montre qu'il est formé tout d'abord par un parenchyme à peu près homogène constitué par des cellules plus ou moins arrondies, à membrane pectocellulosique, disposées en général sans ordre bien apparent et quelquefois en files radiales.

Au sein de ce cal homogène, une assise génératrice libéroligneuse s'organise parallèlement à la surface de la care et à une distance de trois à six cellules de cette dernière. Elle fonctionne alors en différenciant vers l'extérieur du liber (avec ses cellules tannifères caractéristiques) et vers l'intérieur du bois (trachéides, canaux sécréteurs et rayons médullaires). D'autre part, les cellules superficielles de ce cal primitif s'orientent en

files radiales. Elles contiennent alors dans leur grande vacuole centrale des composés catéchiques phlorogluciques.

*En résumé*, le 2.4-dichlorophénoxyacétate d'alkylamines et le 2.4-dichlorophénoxyacétate de sodium pulvérisés à une concentration convenable à la surface des cares (type « bark-chipping » modifié) déterminent une prolifération cellulaire active provoquant la cicatrisation rapide des blessures. Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux obtenus par divers auteurs (Gautheret et Raoul, Longchamp et Pacheco) (2), (3) qui, en opérant avec des tissus en culture, ont reconnu que l'acide 2.4-dichlorophénoxyacétique possède la propriété de stimuler la multiplication cellulaire.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la transformation du collenchyme en sclérenchyme chez certaines Ombellifères.* Note de M. **Albert Duchaigne**, présentée par M. Paul Becquerel.

Les collocytes du *Daucus carota* L. et de l'*Eryngium campestre* L. se transforment en sclérocytes au cours d'un double processus de lamellisation. Par croissance centrifuge, une membrane secondaire lignifiée se substitue à l'épaisse membrane pecto-cellulosique primaire; par croissance centripète l'apposition d'autres lamelles secondaires réduit peu à peu la cavité cellulaire.

En 1924, Went signale, pour la première fois, la transformation du collenchyme en sclérenchyme chez les Podostémonacées (1); en 1930, Étienne l'observe chez quelques Labiées des îles Canaries (2); Mullenders retrouve ce phénomène en 1947 dans le genre *Thunbergia* [Acanthacées (3)]; Nobécourt et Mlle Papier, enfin, viennent de décrire la lignification du collenchyme dans le pétiole de Carotte (4). On ne connaît donc encore que peu d'exemples de sclérification des collenchymes et, à l'exception de la Carotte, il s'agit de plantes vivant sous des climats tropicaux ou subtropicaux.

Ayant déjà étudié l'ontogénie des collenchymes (5), notre attention devait naturellement se porter sur le problème de leur sclérification. C'est pourquoi nous avons entrepris de nouvelles recherches qui nous ont permis de retrouver un autre cas de ce curieux phénomène dans le pétiole

(2) *C. R. Soc. Biol.*, 141, 1947, p. 129.
(3) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1535.

(1) F. Went, *Rec. Trav. bot. Neerl.*, 21, 1924, p. 513-520.
(2) R. Étienne, *Thèse diplôme sup. Pharm.*, Paris, 1930, p. 67, 72, 76, 78, 81 et 126.
(3) W. Mullenders, *La Cellule*, 51, 1947, p. 27 et 33.
(4) *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1672.
(5) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1903.

de l'*Eryngium campestre* L. Il existe donc en France, c'est-à-dire sous un climat tempéré, deux Ombellifères, au moins, dont le collenchyme se transforme en sclérenchyme.

Nous pensons, en outre, qu'une telle transformation peut s'observer fréquemment chez des Ombellifères vivant sous d'autres climats. Lemesle a en effet décrit, en 1926, de nombreuses espèces dont les typiques faisceaux de collenchyme corticaux renferment des amas de fibres lignifiées ou sont même parfois entièrement remplacés par du sclérenchyme ([6]); il étudiait alors sur du matériel d'herbier au Muséum de Paris les caractères d'adaptation à la xérophilie des Ombellifères exotiques des régions sèches et chaudes. A notre avis, ces éléments lignifiés proviennent sans doute de collocytes préexistants bien que leur origine exacte n'ait pas encore été précisée, faute de matériel frais.

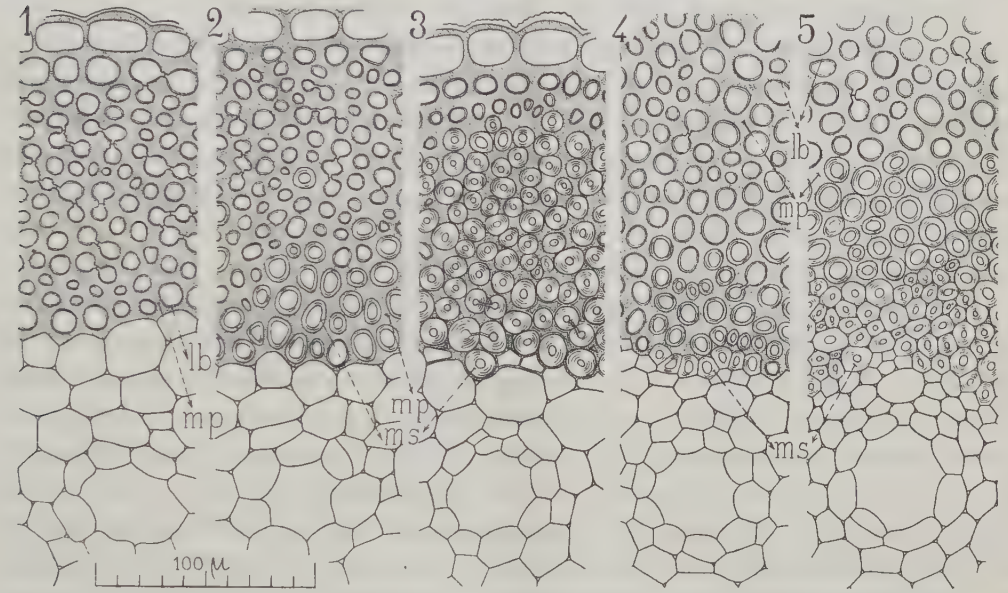
Comment le collenchyme se transforme-t-il en sclérenchyme ? Dans le *Daucus carota* L., Nobécourt et M^lle^ Papier ont observé une lignification atypique débutant par la couche interne de la membrane. Cette particularité se retrouve-t-elle chez l'*Eryngium campestre* L. ? Nous avons étudié l'évolution des collocytes dans le pétiole de ces deux plantes et nous y avons constaté le même processus de sclérification; il est toutefois plus complexe qu'on ne le croyait.

La sclérification des cordons de collenchyme débute par leur bord interne qui coiffe généralement un canal sécréteur puis se propage peu à peu en direction de l'épiderme; elle affecte finalement la presque totalité des cordons chez le *Daucus* (*fig.* 3) et seulement leur région interne chez l'*Eryngium* (*fig.* 5). C'est d'abord la lamelle bordante interne du collocyte qui s'hypertrophie en donnant une première couche secondaire riche en cellulose colorable par la benzoazurine; puis elle s'imprègne de lignine dont elle s'enrichit progressivement. De nouvelles lamelles lignifiées apparaissent ensuite autour de la première, concentriquement, en direction centrifuge. Il se forme ainsi une membrane secondaire nettement stratifiée qui se substitue à l'épaisse membrane primaire. Par suite de cette croissance centrifuge, la substance pectique, non stratifiée, disparaît peu à peu et il est facile de suivre cette métamorphose avec le rouge de ruthénium en s'adressant à des pétioles de plus en plus âgés (*fig.* 1 à 5). Les membranes secondaires des cellules voisines finissent par se rejoindre si la sclérification est complète, mais elles ne se confondent jamais comme les membranes primaires. Des lamelles moyennes très apparentes délimitent alors nettement les sclérocytes ainsi formés et un peu de ciment pectique subsiste dans les angles; ce dernier peut même se résorber en déterminant de minuscules méats.

D'autre part la croissance de cette membrane secondaire, d'abord centrifuge, devient également centripète. D'autres lamelles se déposent

([6]) *Ann. des Sc. nat., Bot.*, 10^e^ série, 8, 1926, p. 27-135.

du côté de la cavité cellulaire et la lumière de celle-ci se réduit progressivement comme au cours de l'histogénèse typique des sclérenchymes. Il y a donc à la fois remplacement de la substance membranaire initiale en direction centrifuge et apposition à une paroi préexistante en direction centripète.




Transformation du collenchyme en sclérenchyme dans des pétioles de plus en plus âgés.

1, 2, 3, *Daucus carota*; 4, 5, *Eryngium campestre*; *mp*, membrane primaire; *lb*, lamelle bordante; *ms*, membrane secondaire lignifiée.

En conclusion, ces remaniements de la substance membranaire mettent en évidence l'extrême plasticité des épaisses parois pecto-cellulosiques et plaident en faveur de leur nature vivante. Un collocyte peut se transformer en sclérocyte au cours d'une véritable métamorphose de sa membrane primaire; mais la lignification semble mettre un terme à ses potentialités car on ne connaît aucun exemple de réversibilité d'une telle évolution.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les régions hétérochromatiques du noyau quiescent de* Cucurbita *et de* Phaseolus. *Action de l'acide folique*. Note de M. et M^me^ **Maurice Hocquette**, présentée par M. Roger Heim.

Nous avons nous-mêmes et avec nos élèves V. Prudhomme et S. Paul montré que l'axe hypocotylé de *Cucurbita* et de *Phaseolus* se présentait comme une région où les noyaux quiescents sont caractérisés par un

enrichissement, par rapport aux noyaux interphasiques des méristèmes, en substance chromatique. La richesse chromatique de ces noyaux varie avec la différenciation cellulaire, avec l'activité physiologique de la cellule; elle se manifeste par la formation de nucléoles et d'amas chromatiques surnuméraires liée, en partie au moins, au bourgeonnement nucléolaire. L'hyper-activité nucléolaire et l'accumulation d'acides nucléiques combinés est en rapport avec l'activité trophique des cellules.

Les granulations surnuméraires dont le nombre augmente considérablement au cours des diverses étapes de la régénération cellulaire après le jeûne glucidique offrent les mêmes caractères morphologiques et microchimiques que les chromocentres normaux et un certain nombre de techniques montrent l'existence dans toutes ces granulations d'acide desoxyribonucléique.

Morphologiquement, et venant corroborer des conclusions physiologiques, une hyper-activité de la synthèse protidique est ainsi mise en évidence, et microchimiquement, on constate que toutes les masses intranucléaires surnuméraires (à l'exclusion du ou des nucléoles) correspondent à une localisation d'acide desoxyribonucléique en relation avec la formation d'acide ribonucléique. Ces masses offrent donc le même aspect et la même composition chimique que les chromocentres.

Si les analyses biochimiques font apparaître une consommation rapide de l'acide ribonucléique pendant le jeûne, quels que soient les phénomènes de nutrition envisagés, anabolisme ou catabolisme, le taux de l'acide desoxyribonucléique se maintient avec une constance remarquable. Cet acide, sans se transformer, participe donc à la formation des granulations où se produit la synthèse de l'acide ribonucléique.

Les chromocentres normaux ne sont autre chose que les régions proximales persistantes des branches chromosomiques, régions situées de part et d'autre de la constriction médiane, de la zone d'insertion du chromosome au fuseau. Ce sont les régions hétérochromatiques des chromosomes. Toutes les masses intranucléaires surnuméraires (excl. nucléoles) sont des équivalents des zones hétérochromatiques et l'on sait que l'hétérochromatine forme des histones qui participent à la formation de ribonucléoprotéines.

Expérimentalement nous modifions le nombre des masses chromatiques qui, suivant les conditions physiologiques, peut descendre au-dessous du nombre normal d'euchromocentres, ou considérablement augmenter, et comme le taux d'acide desoxyribonucléique est constant, c'est la substance du type ribonucléique qui est lysée ou synthétisée, mais corrélativement l'acide desoxyribonucléique se concentre ou se disperse dans l'enchylème nucléaire; les deux phénomènes sont liés. Les granulations observées dans les noyaux quiescents et les chromocentres eux-mêmes apparaissent ainsi

comme des régions de synthèse protidique dont le nombre varie avec les conditions physiologiques.

Jacobson et Webb ont récemment étudié le comportement des ribonucléoprotéines au cours de la division de certaines cellules d'Oiseaux et de Mammifères en utilisant les colorants de May-Gründwald et de Giemsa et ils ont remarqué que dans les noyaux quiescents « les structures » se colorent en violet-rouge et les nucléoles en bleu. Des tests ont permis de rapporter la coloration violet-rouge à la présence de desoxyriboprotéines, la coloration bleue à celle de ribonucléoprotéines. Ces auteurs admettent qu'il est peu vraisemblable qu'il y ait adsorption de ribonucléoprotéine sur les chromosomes et qu'elle provienne en totalité des nucléoles; ils envisagent que les chromosomes effectuent la synthèse de cette substance. Ces conclusions viennent appuyer les nôtres encore renforcées par l'utilisation que nous avons faite du May-Gründwald et du Giemsa : les granulations intranucléaires passent au cours du jeûne d'une teinte bleuâtre à un rouge peu intense; en période de régénération elles sont colorées avec intensité en bleu-marine; le jeûne après 48 h de régénération abaisse fortement le ton qui devient bleu-pâle. Cette technique, comme celles que nous avions utilisées, rend donc apparents, d'une autre façon, les phénomènes que nous avons décrits.

Jacobson et Webb ont de plus étudié l'action de l'acide folique et de ses antagonistes sur la mitose. Sachant qu'il intervient dans la synthèse des nucléoprotéides et tout spécialement dans la phase terminale de la synthèse du noyau purique, nous l'avons utilisé de diverses façons dans nos expériences sur le noyau quiescent. Il n'a eu aucune action importante au cours du jeûne et après la régénération cellulaire. Mais, additionné à la solution de glucides déclenchant la régénération immédiatement après le jeûne, il a provoqué des phénomènes intéressants. En 24 h, les noyaux sont devenus volumineux et plus chargés, que dans les expériences sans acide folique, de très nombreuses granulations parfois volumineuses colorées en bleu-marine foncé par le May-Gründwald et le Giemsa.

Beaucoup de ces noyaux sont déformés, amœboïdes et l'on observe des amitoses. Les cellules binucléées ne sont pas rares; quelques cellules sont même trinucléées. Dans la cellule plurinucléée des différences de teinte sont parfois apparentes : certains noyaux sont, dans l'ensemble, ou plus bleus ou plus rouges que d'autres.

On est frappé de la ressemblance de ces noyaux amœboïdes à charge élevée en ribonucléoprotéines, qui se divisent par amitose, avec ceux des cellules cancéreuses.

L'élaboration hâtive et intense des protéines, l'élévation rapide du rapport nucléoplasmique (caractères bien connus des cellules cancéreuses) provoquent, au moment de la régénération, un état d'instabilité que l'acide

folique accentue jusqu'à déclencher une rupture d'équilibre qui mène à l'amitose.

Toutes ces observations et comparaisons apportent un faisceau de preuves qui confirment nos conclusions précédentes.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la variation nycthémérale de l'activité mitotique dans l'apex de* Vicia Faba *L.* Note de M^me^ ARLETTE LANCE, présentée par M. Raoul Combes.

Des numérations de mitoses effectuées sur des superpositions de coupes transversales et longitudinales provenant de points végétatifs de *Vicia Faba* L., montrent que l'activité mitotique de l'apex passe par deux maximums au cours de la journée. L'un très accusé vers 9 h du matin, l'autre plus discret vers 21 h.

Afin de localiser la région organogène de l'apex de Fève (1), nous avons étudié systématiquement la répartition des mitoses dans le point végétatif. Nous avons profité de ce travail pour déterminer la variation journalière, périodique, de l'activité mitotique.

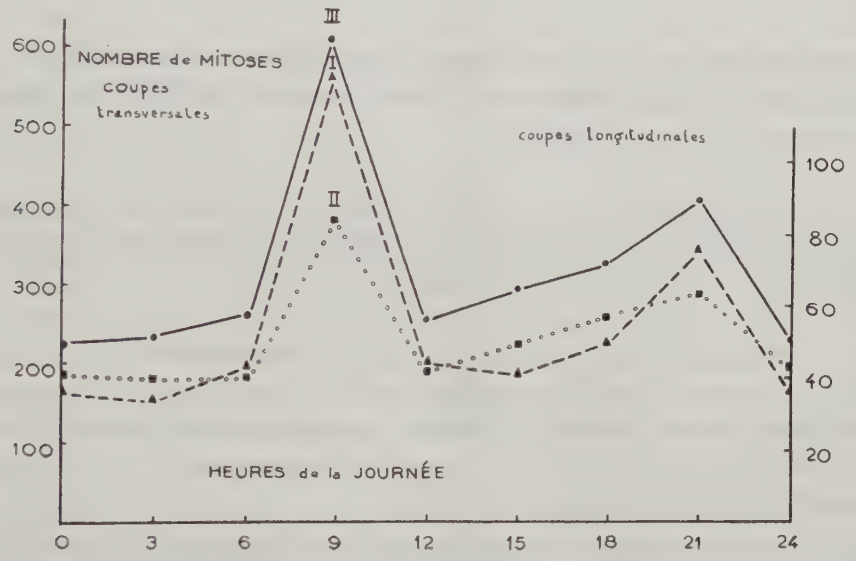
Les fixations ont eu lieu, en effet, à des dates différentes et à des heures déterminées de la journée (3, 6, 9, 12, 15, 18, 21, 24 h) sur des plantes de stade végétatif identique : (10 cm), cultivées en serre (hiver) ou à l'extérieur (printemps). Pour chaque échantillon, nous avons relevé la totalité des mitoses contenues dans le même espace de l'apex, en superposant toutes les sections comprises dans cette région.

Les superpositions de coupes longitudinales ne comprenaient que les deux sections les plus axiales de chaque apex; les superpositions de coupes transversales intéressaient les trente premières sections d'un même point végétatif. Pour ne dénombrer que les mitoses de la seule région organogène, nous avons dû déterminer un volume arbitraire, mais identique pour tous les points végétatifs, à l'intérieur duquel nous comptions les divisions cellulaires, soit, après superposition, un rectangle de 300 μ de large sur 250 μ de haut, pour les coupes longitudinales; un carré de 300 μ de côté pour les coupes transversales.

Les résultats fournis par ces numérations sont traduits graphiquement par les courbes ci-après. Pour les apex prélevés en hiver ils montrent, tant sur les coupes transversales (courbe I) que sur les longitudinales (courbe II) que l'activité mitotique passe par un maximum très accusé vers 9 h du matin, le nombre des mitoses variant brusquement d'une valeur moyenne de l'ordre de 200 à celle de 558 sur les coupes transversales, pour retomber à la valeur du départ à 12 h. L'après-midi, l'activité mito-

(1) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 510.

tique s'élève graduellement pour atteindre un nouveau maximum plus discret vers 21 h. Les valeurs obtenues sont très homogènes : les plus grands écarts : 600 et 504 mitoses, pour une moyenne de 558 (sur six échantillons prélevés à 9 h), sont respectivement égaux à 7,5 et 9 %. Si l'on tient compte du fait que chacune des six valeurs provient d'une expérience réalisée à une date différente, on doit admettre qu'elles sont remarquablement constantes. Cette homogénéité inespérée s'est retrouvée dans toutes nos numérations.




A la fin du printemps, un contrôle des résultats obtenus en hiver et en serre, fut effectué au moyen de superpositions de coupes transversales provenant de plantes cultivées en plein air. Les valeurs obtenues (courbe III) s'inscrivent parallèlement à celles de l'expérience précédente (courbe I), mais les nombres sont légèrement supérieurs.

De l'examen des trois courbes précédentes, il ressort donc que le rythme des divisions à l'intérieur de l'apex, passe par deux maximums. L'un très accentué à 9 h du matin, l'autre moins accusé vers 21 h. Il paraît ne pas y avoir de minimum étroit, mais plutôt deux paliers, l'un horizontal pour 0 h, 3 h, 6 h, l'autre en pente légère pour 12 h, 15 h, 18 h.

L'existence du premier maximum avait été déjà reconnue sur plusieurs exemples [Karsten (²), Stålfelt (³)], mais nos recherches nous ont permis de noter une recrudescence d'activité vers 21 h, recrudescence moins accusée que celle du matin, mais tout aussi nette et constante. Elle remet

(²) *Z. Bot.*, 7, 1915, p. 1-34; *Z. Bot.*, 9, 1918, p. 14.
(³) *Erscheinungen. Kungl. sven. Acad. Hardl.*, 62, 1921-1922, p. 36-48.

en question le rôle des conditions nocturnes dans l'interprétation des causes du maximum matinal.

Ce fonctionnement rythmique si évident chez *Vicia faba* reste donc à expliquer. Son déterminisme et ses conséquences seraient l'objet d'une étude physiologique appropriée. Insistons en terminant sur un trait qui nous semble remarquable : l'apex de *Vicia faba* montre deux « poussées » mitotiques plutôt que des alternances d'aspect sinusoïdal, c'est-à-dire deux maximums *étroits* dans le temps, séparés par de larges paliers.

GÉNÉTIQUE VÉGÉTALE. — *Comportement des hybrides interspécifiques entre* Orysa sativa *L.* et O. Glaberrima *Steud.* Note de M. **Maurice Peltier**, présentée par M. Raoul Combes.

Des croisements entre divers types appartenant au prole *indica et japonica* de l'espèce *O. sativa* L. et deux variétés du riz africain *O. glaberrima* Steud. ont produit des hybrides très hautement stériles et confirment l'origine polyphylétique du genre *Oryza*.

Deux variétés, *Balaoulé* et *Sianiqué*, de l'espèce africaine de riz cultivée dans quelques régions de l'Afrique Occidentale Française, *Oryza glaberrima* Steud, ont été croisées avec des formes représentant les deux principaux groupes classiquement reconnus au sein de la sous-espèce *communis Gustch.* de l'espèce linnéenne *O. sativa*.

Sur huit croisements tentés en utilisant alternativement les deux espèces comme géniteurs mâles et femelles, six ont donné 28 graines sur 117 épillets castrés et pollinisés. Un examen des caryopses récoltés a montré que deux d'entre eux ne possédaient qu'un embryon rudimentaire et ils n'ont donné naissance à aucune plante. Les autres ont germé normalement, mais cinq pieds sont morts avant d'atteindre le stade de l'épiaison. Les 21 plantes vivantes à la floraison se sont révélées hybrides.

La dominance des caractères spécifiques parentaux chez ces individus de première génération paraît s'établir comme il suit : la pilosité des glumemmes d'*O. sativa* et le port dressé de la panicule d'*O. glaberrima* sont dominants sur l'absence de pilosité et la panicule retombante; la ligule est de taille intermédiaire entre celle d'*O. glaberrima*, courte, ne dépassant jamais 6 mm et celle des différentes variétés d'*O. sativa* utilisées, longue de plus de 15 mm.

Le cycle végétatif s'est montré jusqu'ici assez anormal. Suivant les croisements, la floraison des hybrides a débuté de 72 à 84 jours après le semis, de façon nettement plus précoce que chez les différents géniteurs, et elle se poursuit encore après 315 jours de végétation. Chaque plante a produit au minimum 70 talles, et de nouvelles se reforment continuelle-

ment à la base. Sur chaque talle, tous les nœuds à l'exception de celui qui porte la panicule terminale sont fertiles et produisent des inflorescences inégalement développées, les plus faibles se trouvant naturellement vers le sommet de la talle.

Un essai de multiplication végétative par éclat de touffe à partir d'un pied de chaque croisement a été fait après 200 jours de végétation. Les plantes qui en sont issues montrent une grande vigueur.

Bien que le nombre d'épillets formés ait été considérable, les hybrides sont restés totalement stériles pendant plus de neuf mois. Depuis, de très rares graines ont été obtenues de trois des croisements, le pourcentage de fécondation restant inférieur à 1 $^{0}/_{00}$. La cause de cette stérilité semble complexe. Les premières observations cytologiques faites pendant la période de stérilité complète sur les anthères au stade de la méiose montraient une dégénérescence précoce d'un nombre important de cellules-mères des grains de pollen, et, pour celles qui subsistaient, des anomalies au cours de la méiose. On notait la coexistence de bivalents et de monovalents en diacinèse, suivie de la formation de grains de pollen anormaux dus à une répartition inéquationnelle des chromosomes au cours de l'anaphase. De nouvelles observations effectuées après la formation de quelques caryopses ont mis en évidence les mêmes anomalies méiotiques; les phénomènes de dégénérescence précoces des cellules-mères semblent moins nombreux.

La stérilité très élevée de ces hybrides interspécifiques et l'existence de monovalents au cours de la méiose semblent confirmer la théorie de l'origine polyphylétique du genre *Oryza* et permettent de penser que l'espèce *O. glaberrima Steud.* possède un génome qualitativement différent de celui d'*O. sativa L.*

BOTANIQUE. — *Évolution de la phyllotaxie et de la taille du point végétatif de* Cupressus macrocarpa *Hartw. pendant les trois premières années de son développement.* Note de M. **Henri Camefort**, présentée par M. Raoul Combes.

1. *Évolution de la phyllotaxie.* — Pendant la première année du développement de *C. macrocarpa*, la tige principale porte, selon les individus, des verticilles de 3, 4, 5 ou 6 feuilles.

La duplicature des centres générateurs de feuilles, au niveau du second verticille postcotylédonaire (1), n'est généralement réalisée que pour les plantules pourvues de 3 cotylédons, qui montrent souvent des verticilles

(1) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 174.

de 6 feuilles. Mais l'on n'observe pas de verticille de 8, 10 ou 12 feuilles chez les plantules comptant 4, 5 ou 6 cotylédons. Il semble donc exister dans le point végétatif une limite à la duplicature des centres générateurs de feuilles.

Les rameaux latéraux, formés pendant cette première année de développement, portent souvent des verticilles de 3 feuilles et rarement de 4 feuilles.

Au début, généralement, des seconde et troisième années du développement, on assiste à une diminution du nombre de feuilles par verticille, ceci pour la tige principale comme pour ses ramifications. Aussi à la fin de la troisième année, certains plants présentent des tiges principales portant déjà des verticilles de 2 feuilles. Quant aux rameaux et aux ramilles, la verticillation par deux est, pour eux, le cas général.

Ainsi l'évolution phyllotaxique de *C. macrocarpa*, pendant les premières années de son développement, est caractérisée par une *diminution du nombre des centres générateurs de feuilles* portés par le point végétatif des tiges, cette évolution s'effectuant plus lentement pour la tige principale que pour les ramifications.

2. *Évolution du point végétatif.* — Pendant la première année du développement, le point végétatif de la tige principale a une base large (diamètre 215 à 180 μ); l'anneau initial ceinture une moelle relativement très développée. *Cette taille est la même quel que soit le nombre des feuilles formées à chaque verticille.*

Les rameaux de second ordre ont, pour certains, un point végétatif dont la taille est comparable à celle du point végétatif de la tige principale, pour d'autres un point végétatif de taille réduite (diamètre : 105 à 85 μ) et ceci quel que soit le nombre de feuilles formées à chaque verticille.

Pendant les seconde et troisième années, on assiste à une réduction de la taille des points végétatifs, les points végétatifs de petite taille devenant les plus nombreux. Néanmoins la tige principale conserve généralement un point végétatif de grande taille, manifestant, tout comme pour l'évolution phyllotaxique, un certain retard par rapport à l'évolution des points végétatifs des rameaux latéraux.

3. *Conclusions.* — De l'étude simultanée, des variations phyllotaxiques d'une part, et de l'évolution de la taille des points végétatifs d'autre part, on peut tirer les conclusions suivantes :

*a.* Il y a *indépendance* des deux phénomènes.

1° On observe, sur des tiges ayant des points végétatifs de même dimension, des verticilles de 6, 5, 4 ou 3 feuilles :

2° La diminution de taille des points végétatifs n'entraîne pas obligatoirement une diminution du nombre des feuilles par verticille. On peut observer des points végétatifs de taille réduite portant un nombre de

feuilles par verticille (4 par exemple), supérieur à celui (3 feuilles par exemple) d'un point végétatif de grande taille;

3° Inversement, la diminution du nombre des feuilles par verticille n'est pas obligatoirement accompagnée d'une diminution de la taille du point végétatif.

*b.* Néanmoins la taille du point végétatif peut devenir un *facteur limitant* pour les variations phyllotaxiques.

La duplicature des centres générateurs au niveau du second verticille postcotylédonaire, si caractéristique des plantules de Cupressinées, se trouve chez *C. macrocarpa*, limitée par la taille du point végétatif. En effet, l'examen des coupes de point végétatif, pratiquées à ce niveau, montre que l'anneau initial est totalement utilisé pour la formation simultanée de 6 feuilles.

On peut d'ailleurs être informé de la réalité de la tendance à la duplicature : elle se manifeste chez des plantules à 4, 5 et 6 cotylédons, par la présence de feuilles doubles que le manque de place, sans doute, a empêchées de s'individualiser.

*c.* Mais lorsque des feuilles verticillées par deux (terme de l'évolution phyllotaxique) sont portées par un point végétatif demeuré de grande taille (stade primitif de l'évolution du point végétatif), on observe que les primordiums foliaires sont anormalement larges et correspondent à des feuilles doubles. Celles-ci peuvent être très nombreuses sur un même rameau sans qu'un verticille de 3 ou 4 feuilles distinctes apparaisse; le rameau conserve donc deux centres générateurs de feuilles seulement. Pourtant la grande taille persistante du point végétatif imposerait la réalisation de plus de deux centres générateurs de feuilles.

Ainsi se trouve confirmée l'indépendance des caractères phyllotaxiques et des caractères dimensionnels du point végétatif.

PHYSIOLOGIE. — *Rôle des corps jaunes au cours de la gestation chez le Lézard vivipare*, Zootoca vivipara. Note (*) de M. **Maurice Panigel**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les travaux sur le rôle des formations lutéiniques au cours de la gestation de Reptiles vivipares ont souvent mené à des conclusions contradictoires. Nous exposons ici le résultat de recherches qui ont porté sur près de 200 Lézards femelles (*Zootoca vivipara*), à tous les stades de la gestation.

Une série d'ovariectomies bilatérales, effectuée en 1951, a montré que la survie de l'embryon peut être compatible avec une ovariectomie relativement précoce. Le développement embryonnaire se poursuit *in utero*,

(*) Séance du 16 février 1953.

après une ovariectomie bilatérale au cours de la deuxième moitié de la gestation. Les conditions d'élevage en captivité rendaient cependant les avortements, suivis de résorption intra-utérine des œufs, assez fréquents chez les femelles gardées comme témoins et, à plus forte raison, chez des femelles affaiblies par une opération.

Une deuxième série d'opérations (ovariectomies uni- et bilatérales, délutéinisations par cautérisation des corps jaunes, implants intra-abdominaux de progestérone purissime Roussel) a été entreprise en 1952, avec des méthodes opératoires et des conditions de captivité meilleures : mortalité et morbidité post-opératoires exceptionnelles; aucune femelle témoin non opérée ou ovariectomisée d'un seul côté ne montrant d'avortement ou de parturition anormale. Le stade atteint par la gestation (au début, surtout) est précisé soit par examen histologique des corps jaunes, soit en prélevant une ou plusieurs chambres incubatrices lors de l'opération.

La plupart des ovulations s'effectuèrent au cours de la troisième semaine de mai; les parturitions au début de juillet. La durée de la gestation est donc proche de sept semaines, légèrement plus courte à Paris en captivité que dans l'habitat naturel (Besse-en-Chandesse, 1000 m d'altitude, Puy-de-Dôme).

1. *Effet de l'ovariectomie bilatérale ou de la délutéinisation sur le développement embryonnaire* in utero. — 1° Le développement se poursuit dans tous les cas, même après ovariectomie bilatérale effectuée au tout début de la gestation (blastodermes aux premiers stades et corps jaunes au début). Chez quatre femelles, le développement s'est même poursuivi jusqu'au terme, mais du fait des anomalies de la parturition, il n'y eut mise-bas que de mort-nés.

2° Au milieu de la gestation (trois premières semaines de juin), ovariectomies bilatérales et délutéinisations n'ont pas arrêté le développement embryonnaire *in utero*, qui s'est, le plus souvent, poursuivi jusqu'au terme, aboutissant, dans un cas, à la mise-bas de nouveau-nés vivants.

3° A la fin de la gestation (fin juin-début juillet), tant ovariectomies que délutéinisations n'ont eu d'influence notable sur le développement fœtal.

2. *Effet des ovariectomies, délutéinisations et implants de progestérone sur le phénomène de parturition.* — 1° Comme nous l'avons constaté, la durée de la gestation dépend, chez *Z. vivipara*, dans une certaine mesure, des conditions extérieures (climatiques ou autres). Mais, dans tous les cas, la parturition des femelles normales ou ovariectomisées d'un seul côté a toujours amené l'expulsion de la totalité des œufs, suivie de l'éclosion, *dans la journée*, des nouveau-nés hors de la membrane coquillière. Chez les femelles ovariectomisées bilatéralement ou délutéinisées, nous avons, par contre, observé de nombreuses anomalies dans la parturition : partu-

ritions *prématurées* (amenant l'expulsion de fœtus vivants, avant-terme, ne se libérant pas dans les 48 h de leurs membranes ovulaires); parturitions « *retardées* » (s'effectuant plus d'une semaine après la dernière parturition normale et amenant la mise-bas de mort-nés ayant dépassé le terme); et surtout parturitions « *dissociées* », qui s'étalent sur plusieurs semaines et sont fréquemment suivies de rétentions ovulaires.

2° Les implants de progestérone (3 à 5 mg), vers la fin de la gestation, n'ont pas empêché le déroulement normal des parturitions. On observe toutefois un certain nombre de rétentions ovulaires après terme. Ces implants, effectués chez des femelles préalablement ovariectomisées (bilatéralement), sont suivis d'un retard marqué de la parturition et d'un fort pourcentage de rétentions ovulaires.

*Conclusions.* — La destruction des corps jaunes, pratiquée même au tout début de la gestation chez *Z. vivipara* n'arrête pas le développement embryonnaire et n'empêche pas la survie de l'embryon.

Tout en réservant le rôle du facteur hypophysaire encore à élucider, il est possible de suggérer l'importance des sécrétions ovariennes dans le déterminisme de la parturition chez les Reptiles. Ceci semble avoir, chez *Z. vivipara*, un intérêt particulier, les formations placentaires y étant des plus rudimentaires, tandis que les corps jaunes persistent jusqu'à la fin de la gestation.

GÉNÉTIQUE. — *Une anomalie héréditaire de l'ovaire conduisant à la stérilité.* Note de M. **Robert Linder**, transmise par M. Louis Blaringhem.

Chez *Oenothera missouriensis* Sims., une anomalie dont la transmission est monofactorielle, s'exprime chez les Homozygotes récessifs par le phénotype suivant : un buissonnement intense, des fleurs à ovaire aberrant avec fleur surnuméraire entre les placentas, l'absence totale de développement de fruits. La polyploïdie accentue le caractère en ce qui concerne la différenciation du bourgeon floral surnuméraire.

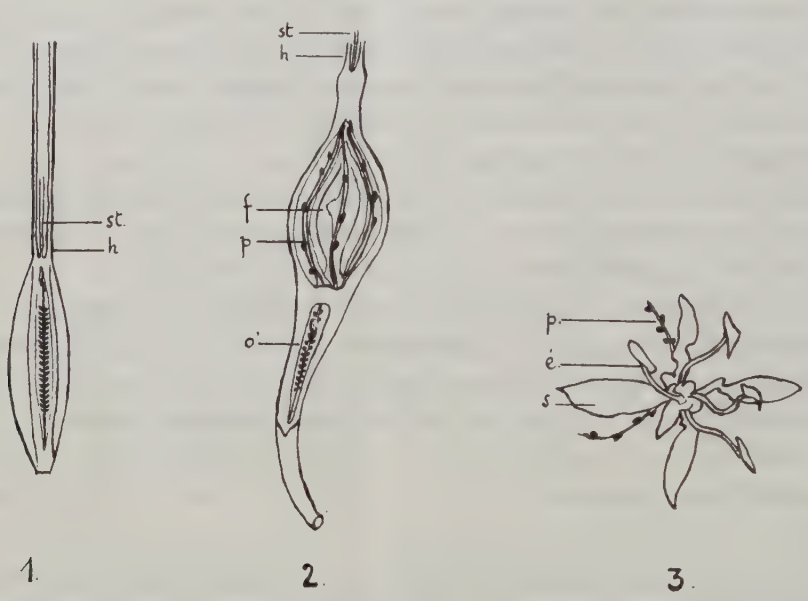
Au cours de l'étude du conditionnement génétique de l'Incompatibilité dans *Oenothera missouriensis* Sims., certaines populations en culture ont montré des plantes d'un type aberrant par leur morphologie qui les signale à première vue et par leur stérilité totale.

La plante entière a un port curieux, très buissonnant à ramifications plus nombreuses; il en résulte un feuillage plus dense et un nombre de fleurs plus important que dans le type normal. Malgré cette abondante floraison, aucune capsule ne se forme et aucune graine n'a pu être récoltée durant deux saisons consécutives.

La fleur en place présente un aspect particulier. Elle est portée par un pédoncule long, recourbé, alors que la fleur normale est presque sessile. De plus, l'ovaire est anormalement gonflé. Les pièces du périanthe et les

étamines sont normalement constituées. La particularité la plus remarquable est la longueur des lobes stigmatiques.

La dissection de l'ovaire révèle la présence d'une fleur surnuméraire entre les placentas. Cette fleur ne dépasse jamais le stade de bouton enfermé entre les colonnes placentaires écartées. Le développement de ce bouton floral se termine avec la chute de l'ovaire après la fanaison du périanthe de la fleur. Le stade atteint est d'ailleurs variable. Le maximum de déve-




1. 2. 3.

1. Coupe longitudinale de la fleur normale dans la région de l'ovaire. — *h* : hypanthium; *st* : style.

2. Ovaire de fleur aberrante. — *p* : placenta écarté avec ovules; *f* : fleur surnuméraire; *o'* : ovaire de la fleur surnuméraire situé dans le pédoncule.

3. Dissection de la fleur surnuméraire. — *é* : étamine; *s* : sépale; (*p* : placenta avec ovules).

loppement correspond à la présence de quatre sépales, quatre étamines dont les anthères renferment du pollen d'aspect normal, un ovaire avec ovules qu'on retrouve à l'intérieur du pédoncule. La différenciation de ces pièces peut être moins poussée; pour certaines fleurs, on n'observe qu'un bourgeon indifférencié entre les placentas. Il est particulièrement intéressant de remarquer que l'anomalie ne se limite pas à la présence d'une seule fleur surnuméraire. Dans les cas où elle est à son maximum, l'ovaire de la fleur surnuméraire présente lui-même un bourgeon entre les placentas. Ce caractère étrange de morphogénèse aberrante correspond à un phénotype de toute la plante, qui se maintient d'une saison à l'autre.

Les plantes ont été observées pour la première fois en 1951 au nombre de 14 dans une population de 47 individus issus de croisement entre deux plantes à fleurs normales. La proportion, voisine du quart théorique, suggère que l'anomalie est monofactorielle et récessive. Les observations

faites dans d'autres familles appuient cette hypothèse. Au total, 134 plantes anormales ont été trouvées en 1951 et 1952 dans les 28 familles issues de parents normaux pour une population globale de 494 plantes. Dans chacune des familles, l'écart aux proportions théoriques est non significatif.

Des croisements-test de retour ont été effectués en fécondant les plantes parentes normales par du pollen de plantes à ovaires aberrants. Sur un total de 28 plantes réparties dans quatre familles, 13 plantes à ovaires aberrants ont été dénombrées. Ces résultats confirment que l'anomalie est due à un facteur récessif « ♀ *ab* ».

Par action de la colchicine il a été possible d'obtenir des polyploïdes appartenant à tous les types à l'étude, en particulier deux plantes tétraploïdes à ovaires aberrants. L'anomalie héréditaire des ovaires y est plus développée que dans tous les types diploïdes initiaux. La fleur surnuméraire est plus complète. Les pétales sont souvent visibles, le style peut exister et présenter quatre lobes stigmatiques. Ainsi la polyploïdie a des effets frappants : l'anomalie est plus poussée quant à la différenciation des pièces florales, le phénotype est plus apparent, le caractère est moins variable pour l'ensemble des fleurs d'une même plante.

Voilà une propriété héréditaire curieuse qui s'est manifestée dans la morphologie des plantes, l'organogénèse des fleurs, et dans la biologie par la stérilité. Il y a là une action d'un gène pléïotrope qui pourrait être défini soit comme gène pour le buissonnement, soit comme gène pour la formation de fleur surnuméraire, soit comme gène pour l'allongement des stigmates, soit encore comme gène pour la stérilité femelle. Que l'agent initial soit un facteur unique ou un groupe de facteurs étroitement liés, le retentissement de cette action héréditaire est si profond dans la vie de la plante qu'il s'impose de porter désormais l'attention sur les mécanismes physiologiques impliqués dans cette activité factorielle.

ZOOLOGIE. — *Sur une nouvelle classification des Démosponges.* Note (*) de M. **Claude Lévi**, présentée par M. Louis Fage.

Depuis celles de Vosmaer et Lendenfeld, les nombreuses classifications des Démosponges, proposées jusqu'à ce jour, comprennent sensiblement les mêmes ordres dont seuls les relations réciproques et le groupement diffèrent profondément. On admet généralement que les Démosponges primitives sont les Tétractinellides à spicule tetraxone et que l'évolution s'est faite par réduction de ce spicule tétraxone en monaxone caractéristique des Monaxonides. Du groupe des Monaxonides seraient issues les éponges cornées sans spicules. C'est ce qu'énonce encore Brien (1943) après Schulze, Sollas, Minchin, Hentschel. Cependant, Schmidt et Lendenfeld (1884) pensent que les éponges cornées sont plus

(*) Séance du 16 février 1953.

primitives que les siliceuses et Dendy (1921) propose deux lignes évolutives distinctes divergeant à partir des Carnosa.

En réalité, tous les systèmes établis se heurtent à trois principales difficultés systématiques d'inégale valeur : ce sont les Dendrocératides, éponges cornées à squelette non réticulé, les Myxospongides sans squelette et les Halichondrides, siliceuses à spiculation simple.

Les Dendrodératides ont été isolées à l'état d'ordre ou réunies aux Dictyocératides pour former les Keratosa. On en a peu à peu rapproché les *Halisarca*, éponges sans squelette, à affinités douteuses, dont on savait seulement qu'elles étaient relativement primitives et qui, longtemps associées aux *Oscarella*, constituaient la classe des Myxospongides définie par des caractères négatifs. Les Halichondrides ont toujours constitué un groupe refuge pour toutes les éponges à spiculation simple composée d'oxes et de styles, à microsclères rares ou absents. On y trouve des éponges dressées ou cyathiformes, comme *Axinella* ou *Phakellia*, ou massives, telles *Hymeniacidon* et *Halichondria*. Mais, de nombreuses Halichondrides s'apparentent à tel point à certaines Épipolasides qu'elles ont été transférées, sous le nom d'*Axinellidæ*, d'un ordre à l'autre sans qu'aucune certitude ait été apportée sur leurs affinités véritables. Cela tient essentiellement à l'homogénéité de leur spiculation, mais il est probable que les spicules siliceux présentent une convergence de forme et qu'il existe au moins deux types d'oxes et de styles. Il est beaucoup plus raisonnable de penser, comme l'ont d'ailleurs fait Sollas et Topsent, que les Axinellides et familles annexes se rapprochent des Tétraxonides.

L'hétérogénéité des Myxospongides et des Halichondrides entre autres raisons, nous conduit à isoler deux groupes d'éponges qui correspondent aux Spiculispongiés et Cornacuspongiés de Vosmaer, exception faite pour les *Axinellidæ* et familles voisines qui rentrent dans les Spiculispongiés.

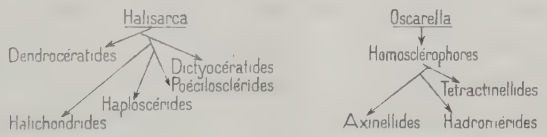
Indépendamment de toute systématique spiculaire, l'embryologie nous conduit au même résultat. Nous savons maintenant (Lévi, 1951) que le genre *Halisarca* est le plus primitif des genres à larve parenchymula et qu'il s'apparente étroitement aux Dendrocératides plus évolués. On est donc conduit à admettre pour les Démosponges une double origine : l'une voisine du genre *Halisarca*, l'autre classique, du genre *Oscarella* et à les diviser, en conséquence, en deux groupes importants.

A partir du genre *Halisarca*, plusieurs tendances se manifestent au sein du premier groupe que représentent les ordres des Dendrocératides, Dictyocératides, Haplosclérides, Pœciloscérides et Halichondrides. Des renseignements nombreux histologiques et embryologiques montrent amplement leurs relations réciproques. Des Halisarcidés aux Spongillidés qui sont les familles extrêmes de ce groupe, la larve parenchymula et la viviparité sont de règle.

Le deuxième groupe réunit des éponges ayant évolué en directions variées à partir d'une souche voisine des *Oscarella* et Homosclérophores à larve amphiblastula. Ce sont les Tétractinellides à sexualité encore inconnue, malgré des observations continues portant sur plusieurs années, les Hadromérides et Axinellides (*Raspailidæ* comprises), généralement ovipares et dont la larve est à peine connue; enfin, deux ordres à démembrer : les Épipolasides et les Lithistides, qui réunissent des éponges apparentées aux ordres précédents (certaines Lithistides appartenant même à l'autre groupe).

Ainsi, la nouvelle classification des Démosponges, tout en conservant presqu'intacts les grands ordres établis, se singularise par sa double origine qui rend plus cohérentes les données systématiques et embryologiques et diffère fondamentalement à cet égard de toutes les précédentes. Elle présente un double avantage : celui d'écarter la théorie générale de réduction du spicule tétraxone en spicule monaxone (ce qui a pu se produire dans des cas rares et limités, mais Sollas admettait déjà l'évolution inverse). Ensuite, elle donne aux éponges cornées une position initiale qui, d'un côté, permet de comprendre l'existence de réseaux de spongine et la présence de fibres cornées dans les familles les plus diverses d'éponges siliceuses et, d'autre part, écarte le fait que des éponges siliceuses à larves si variées aient pu évoluer indépendamment en éponges cornées à larves si homogènes.

Il est possible de schématiser de la façon suivante la classification proposée :




Les Démosponges peuvent ainsi être classées en deux sous-classes que nous nommerons : *Céractinomorphes* (groupe *Halisarca*) et *Tétractinomorphes* (groupe *Oscarella*).

BIOLOGIE. — *Cultures pures* d'Hydatina senta : *premiers résultats*. Note (*) de M^me^ **Madeleine Bazire**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Me proposant d'étudier le déterminisme de la sexualité chez les Rotifères et plus spécialement chez *Hydatina senta*, j'ai dû rechercher des conditions de culture rigoureusement définies et le plus possible constantes. Elles sont réalisées dans les cultures pures mixtes du Rotifère et du Protiste lui

(*) Séance du 16 février 1953.

servant de nourriture à l'exclusion de tout autre organisme, même bactérien.

Deux espèces de Flagellés ont été jusqu'à présent utilisées comme nourriture : *Euglena gracilis*, *Polytomella coeca*. Elles sont cultivées sur un milieu synthétique (sels minéraux, peptone, facteurs de croissance et, pour *Polytomella*, source carbonée indépendante) réparti à raison de 30 $cm^3$ par tube, en tubes à essais de 25 mm de diamètre, stérilisés avant l'ensemencement.

La jeune femelle d'Hydatine ou l'œuf immédiat femelle renfermant un embryon mobile sont introduits dans la culture nourricière au moment du développement maximum de cette dernière. Il se situe au vingtième jour à partir de l'ensemencement pour l'Euglène, au troisième pour la Polytomelle. Toutes les manipulations sont faites selon les méthodes de la bactériologie; l'aseptie des cultures avant et après l'introduction de l'Hydatine est vérifiée périodiquement par ensemencement sur gélose nutritive, gélose de Sabouraud, gélose Veillon en culot, bouillon Martin.

Afin que soit assurée la continuité des lignées parthénogénétiques d'un tube à l'autre, chaque culture est repiquée dès l'apparition des mâles, avant toute production d'œufs durables. Ces derniers peuvent éclore spontanément au bout d'un temps plus ou moins long, donnant des femelles morphologiquement indiscernables des femelles issues de lignées amictiques.

Cinq souches d'Hydatines récoltées dans des régions différentes sont entretenues soit sur Euglènes, soit sur Polytomelles, soit sur un mélange des deux (la Polytomelle qui se multiplie très rapidement permet une plus longue durée des cultures et subsiste dans ces dernières bien après la disparition de toutes les Euglènes) : *MB* (région parisienne, avril 1951); *C* (région parisienne, septembre 1951); *R* (Roscoff, novembre 1951); *K* (Ariège, octobre 1952); *M* (Dordogne, octobre 1952).

La durée des cultures est sensiblement la même pour toutes les souches : de 30 à 60 jours. Elle est évidemment fonction de la nourriture disponible. C'est ainsi que *C*, 31.X.51, sur Polytomelles a pu se maintenir 138 jours grâce à un équilibre qui s'est réalisé dès le 20e jour entre la population peu nombreuse d'Hydatines et les Polytomelles; la multiplication rapide des Flagellés compensait leur destruction par le Rotifère. Cependant, la raréfaction de la nourriture survient en général du 9e au 20e jour après le départ de la culture. C'est dans ces limites que se situe également le maximum de densité des populations d'Hydatines. Ainsi la culture *MB*, 28.X.52, sur Euglènes, maintenue à 15-17° C, arrêtée au 12e jour et dénombrée, renfermait 1396 femelles thélytoques et 230 œufs non éclos.

Toutes les souches ont produit en plus ou moins grand nombre et à chaque repiquage des femelles arrhénotoques (ce qui semble exclure l'exis-

tence d'un cycle interne prédéterminé), exception faite de *MB* qui depuis le 31 janvier 1951, est exclusivement thélytoque.

Des dénombrements, faits après l'extinction des cultures, de femelles, de mâles, d'œufs durables et d'œufs immédiats non éclos, tenant compte du nombre moyen d'œufs pondus par des populations de femelles isolées en cellule, donnent, en valeur relative, les pourcentages suivants de femelles mictiques : *C* de 1,1 à 18,7%; *MB*, de 0,06 à 5,92%; *R*, de 0,94 à 2,77 %. (Les souches *K* et *M* n'ont pas encore fait l'objet de dénombrement des mictiqus.)

Ceci confirme la constatation, faite par Shull (1915) et par Withney (1912), sur la même Hydatine, que des lignées de provenance différente ont des proportions d'arrhénotoques différentes.

L'apparition des arrhénotoques se produit du 9$^{e}$ au 19$^{e}$ jour, à dater du repiquage de la culture. Ce sont sensiblement les limites entre lesquelles on peut observer une raréfaction de la nourriture et une densité maximum de la population de Rotifères. Mais je n'ai pas pu établir de rapport constant entre ces trois faits, la production d'arrhénotoques pouvant se faire aussi bien avant qu'après le maximum de densité de population et coïncider avec la raréfaction de la nourriture, la précéder ou la suivre. La première apparition de mâles est suivie de plusieurs autres alors que la nourriture est devenue rare, la population peu dense. Dans des cultures ayant atteint un certain équilibre, comme il a été dit plus haut, telle *C*, 26.X.51, sur Polytomelles, j'ai pu constater après une première apparition de mâles, le 6$^{e}$ jour, des apparitions successives les 17$^{e}$, 32$^{e}$, 48$^{e}$, 76$^{e}$, 87$^{e}$, 117$^{e}$, 130$^{e}$ jours.

Dans ces conditions, il est difficile de conclure de façon certaine que l'apparition d'arrhénotoques est due, soit au jeûne comme a cru le constater Mitchell sur *Asplanchna amphora* (1913), soit au confinement et à l'accumulation de déchets qui s'ensuit.

*C*, *MB* et *R*, entretenues sur Euglènes ou sur le mélange Euglènes Polytomelles ont donné de plus ou moins fortes proportions d'œufs durables :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *C*. | Sur 770 | femelles mictiques ou non | donne 857 | œufs durables; |
| | 982 | » | 645 | » |
| | 470 | » | 525 | » |
| *M*. | 741 | » | 77 | » |
| *R*. | 1444 | » | 15 | » |

J'ai pu constater l'éclosion spontanée de nombreux œufs durables (*C* : 212 sur 857; 329 sur 954) dans les 10 à 20 jours qui suivent leur ponte. On peut donc nier la nécessité d'une macération des œufs durables dans une eau riche en bactéries, macération qui favoriserait leur éclosion (Lite et Withney chez *Brachionus bakeri*, 1925).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Substances choliniques chez* Patella vulgata ; *variations saisonnières*. Note de M^me^ JACQUELINE ÉTIENNE-PETITFILS, présentée par M. Maurice Javillier.

Recherchant un matériel riche en « choline hydrosoluble combinée », et capable de fournir cette substance en quantité suffisante, E. Kahane et Jeanne Lévy avaient trouvé dans la Patelle une matière première de choix. Le muscle de la Patelle de Roscoff, sur laquelle avaient porté leurs observations, contenait jusqu'à 2,5 mg de choline par gramme, sous forme d'ester hydrosoluble (1). Des résultats analogues étaient obtenus sur la Patelle provenant à la même saison d'autres stations, mais un taux beaucoup plus faible était observé sur des Patelles expédiées dans le cours de l'année. Ainsi, en mars, les Patelles ne renferment que 110 γ/g de choline hydrosoluble totale, alors qu'en juin et en juillet, le taux atteint 1 200 et même 1 400 γ/g.

Nos dosages ont été faits par des méthodes plus précises et plus sûres que celles de 1938-1939 : dosage de la choline, par la méthode au periodure, sur l'animal entier après attaque nitrique (choline totale, CT), et sur l'extrait de l'animal broyé et traité par défécation ferrique. Sur ce dernier extrait, le dosage direct fournit la choline libre (CL) et le dosage après hydrolyse nitrique, la choline hydrosoluble totale (CHT). La choline hydrosoluble combinée (CHC) est calculée par différence entre CHT et CL ; la choline lipidique (C lip.), par différence entre CT et CHT (2). Les résultats sont exprimés en ion cholinium = 104, en γ/g de poids frais d'animal sans coquille.

Les expériences ont porté sur des lots de 10 à 20 animaux, expédiés de Roscoff par chemin de fer, et reçus vivants. Dans ces conditions, le transport et la conservation, s'ils interviennent dans les résultats, ont sensiblement la même influence dans tous les cas. Cette cause n'est d'ailleurs pas le facteur essentiel du phénomène observé, car les variations sont considérables, régulières et ont le caractère d'un cycle annuel.

TABLEAU I.

| Dates. | (γ par gramme). CT. | CHC. | C. lip. | Dates. | (γ par gramme). CT. | CHC. | C. lip. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 30 janvier 1952..... | – | 190 | – | 25 juillet 1952..... | 2164 | 1378 | 786 |
| 18 février » ..... | 603 | 124 | 479 | 11 septembre 1952... | – | 1200 | – |
| 13 mars » ..... | – | 318 | – | 23 septembre » ... | 1257 | 560 | 697 |
| 24 mars » ..... | 824 | 335 | 489 | 26 octobre » ... | 1038 | 244 | 794 |
| 6 mai » ..... | 1404 | 708 | 696 | 17 décembre » ... | 730 | – | – |
| 18 juin » ..... | 1670 | 922 | 738 | 13 janvier 1953..... | 770 | 180 | 590 |

(1) *Comptes rendus*, **207**, 1938, p. 747 ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, **21**, 1939, p. 256.
(2) E. KAHANE et JACQUELINE PETITFILS, *Bull. Soc. Chim. biol.*, **32**, 1950, p. 982.

Nous ne trouvons jamais de traces dosables de choline libre, alors que E. Kahane et Jeanne Lévy, opérant immédiatement après la récolte, en avaient trouvé de 0 à 200γ; cette différence est peut-être l'effet de la conservation. La choline totale atteint son minimum durant l'hiver : 600-800 γ par g, s'élève au printemps pour atteindre 2 mg environ par g en été et tomber au début de l'automne. La choline lipidique varie dans le même sens, mais avec une amplitude beaucoup plus faible : de 500 γ en hiver à 800 γ en été, car ces variations étant peut-être dues au poids relatif des viscères et du muscle, diffèrent suivant la saison. La choline hydrosoluble combinée, inférieure à 200 γ en hiver, croît progressivement au printemps, atteint son maximum, 1200 à 1400 γ, en été et décroît rapidement au début de l'automne. Le chiffre maximum retient notre attention, car il est sensiblement plus élevé que les moyennes relevées sur les documents non publiés de E. Kahane et J. Lévy : 5 préparations portant sur un total de 37 kg : 670 γ; 11 dosages individuels sur des Patelles à l'émersion : 745 γ; 9 dosages individuels sur des Patelles à l'immersion : 750 γ. Il y a lieu pour nous de rechercher si le transport ou la conservation n'entraînent pas un développement de CHC.

Quoi qu'il en soit, le cycle saisonnier est nettement caractérisé. Il ne semble pas en corrélation avec l'état sexuel des animaux. En effet, nous avons analysé les formes mâles et femelles, anatomiquement très distinctes, sans observer de différences importantes. Les organes sexuels sont d'ailleurs plus pauvres en choline hydrosoluble et beaucoup plus riches en choline lipidique que le reste de l'organisme.

Notons que ce cycle n'est pas en corrélation avec la taille des animaux, car nous avons opéré sur des patelles de taille moyenne, 3 à 6 g sans coquille. Notons aussi que des expériences inédites de E. Kahane et J. Lévy (juillet-août 1939) ne montrent pas avec netteté une influence des conditions d'immersion plus ou moins prolongées, ni celle de la récolte en période d'immersion ou d'émersion : la moyenne des chiffres était de 750 γ à l'immersion et de 745 γ à l'émersion commençantes.

Considérant que la CHC s'identifie dans plusieurs cas avec la glycérylphosphorylcholine, nous avons dosé le phosphore total et l'azote total dans plusieurs de nos extraits aqueux. Les chiffres du tableau II donnent les teneurs en P et N des extraits déféqués à l'hydroxyde ferrique naissant, en γ/g de tissus frais. Ils donnent également le rapport stœchiométrique du phosphure et de l'azote à la CHC.

Les taux d'azote extractible varient peu au cours du cycle annuel : 2 à 3 mg d'azote par gramme d'animal. Par contre, les variations du phosphore sont parallèles à celles de la CHC. De plus, le rapport de ces constituants est constamment voisin de 1, ce qui est en faveur de l'hypothèse d'un ester analogue à la glycerylphosphorylcholine, et prouve que cet ester est le seul constituant phosphoré de l'extrait obtenu dans ces conditions.

Tableau II.

En γ par gramme.

| Dates. | CHC. | P. | N. | P/CHC. | N/CHC. |
|---|---|---|---|---|---|
| 30 janvier 1952..... | 190 | 57 | 2940 | 1 | 114 |
| 22 février 1952..... | 266 | 100 | 3250 | 1,2 | 76 |
| 26 mars 1952..... | 700 | 230 | – | 1 | – |
| 6 mai 1952..... | 708 | 250 | 2300 | 1,04 | 24 |
| 18 juin 1952..... | 922 | 342 | 2026 | 1,23 | 14 |
| 11 septembre 1952..... | 1200 | 336 | 3081 | 0,95 | 19 |
| 23 septembre 1952..... | 560 | 163 | 1894 | 0,97 | 26 |
| 13 janvier 1953..... | 180 | 50 | 1850 | 0,93 | 76 |

*Conclusion.* — La choline hydrosoluble combinée est le seul ester phosphorique présent dans les extraits aqueux, déféqués à l'hydroxyde de fer, des tissus de la Patelle. Son taux présente des variations saisonnières très amples, allant de 200 γ/g en hiver à 1400 γ/g en été.

MICROBIOLOGIE. — *Modifications de l'ascorbie tissulaire chez des animaux surrénalectomisés, intoxiqués par une endotoxine bactérienne.* Note de M^me^ **Françoise Lacronique**, MM. **Albert Delaunay** et **Florian Delbarre**, transmise par M. Gaston Ramon.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré qu'une injection d'endotoxine typhique, chez des rats blancs pubères, provoque de notables modifications de l'ascorbie tissulaire. En particulier se produisent, peu après l'injection du poison bactérien, une chute de l'ascorbie surrénale et une augmentation légère mais nette des ascorbies testiculaire et thymique. Il nous a paru intéressant de préciser si les variations de l'ascorbie testiculaire et thymique étaient liées, ou non, au « stress » déclenché, chez l'animal, par l'endotoxine. D'où les nouvelles expériences rapportées ici

I. Rats blancs pubères (race Whistar) de 200 à 300 g. Sexe mâle. Six animaux surrénalectomisés reçoivent, par voie intrapéritonéale, une injection d'endotoxine typhique en solution aqueuse. Dose injectée : 0,2 mg de produit sec pour 100 g d'animal. Sacrifice 1 h ou 2 h 30 après l'injection. Six autres rats, également surrénalectomisés et témoins des précédents, reçoivent dans les mêmes conditions 1 ml d'eau physiologique. Sacrifice 1 h et 4 h plus tard. Six rats enfin, surrénalectomisés ou non, qui n'avaient été soumis à aucun traitement, sont sacrifiés en même temps que les premiers. Ils doivent servir de témoins de groupe. A l'autopsie, prélèvement du thymus et des deux testicules. Dosages d'acide ascorbique et études histologiques exécutées comme précédemment (1).

*Résultats :* A. — *Dosages d'acide ascorbique* (exprimés en milligrammes d'acide pour 100 g de tissu). 1° *Dans les testicules* (droit et gauche, dosages faits séparément). *a.*

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 757.

Animaux du premier lot. α. témoins non surrénalectomisés, sacrifiés au début de l'expérience; moyenne : 30. β. témoins surrénalectomisés, également sacrifiés au début de l'expérience; moyenne : 31. *b*. A. du second lot (surrénalectomisés, traités par l'endotoxine, sacrifiés au bout de 1 h); moyenne : 30. *c*. A. du troisième lot (surrénalectomisés, traités par l'endotoxine, sacrifiés au bout de 2 h 30); moyenne : 32. *d*. A. du quatrième lot (surrénalectomisés, traités par l'eau physiologique, sacrifiés au bout de 1 h); moyenne : 29. *e*. A. du cinquième lot (surrénalectomisés, traités par l'eau physiologique sacrifiés au bout de 4 h); moyenne : 31.

2° *Dans le thymus a*. A. du premier lot (surrénalectomisés); moyenne : 51. *b*. A du second lot; moyenne : 63. *c*. A. du troisième lot; moyenne : 56. *d*. animaux du quatrième lot; moyenne : 58. *e*. A. du cinquième lot; moyenne : 54.

B. *Examens histologiques*. — Aucune lésion digne d'être mentionnée.

*Conclusions*. — 1° Chez les rats surrénalectomisés, contrairement à ce qui se passe chez des rats normaux, l'ascorbie testiculaire n'est pas sensiblement modifiée par des injections intrapéritonéales d'eau physiologique et surtout d'endotoxine. 2° L'ascorbie thymique, en revanche, semble subir une légère hausse et, cela, quelle que soit la nature de la solution injectée. Nous tenons, toutefois, à faire ici quelques réserves, les chiffres fournis par nos différents dosages ayant été très dispersés.

II. Par une seconde série d'expériences, nous avons voulu : 1° étendre les résultats que nous venons d'exposer; 2° savoir si 18 h après une injection subléthale d'endotoxine, c'est-à-dire à un moment où les lésions histologiques ne font pratiquement jamais défaut, existent en même temps des modifications des ascorbies testiculaire et thymique.

Rats blancs de race Whistar, normaux ou surrénalectomisés. Tous ces animaux ont été traités par une injection intrapéritonéale d'endotoxine, la dose subléthale injectée étant, chez les surrénalectomisés, dix fois plus faible que celle utilisée chez les témoins non opérés. Six surrénalectomisés et six témoins, traités dans ces conditions ont été sacrifiés 18 h après l'injection. Autopsie. Prélèvement des deux testicules et du thymus. Dosages d'acide ascorbutique et examens histologiques faits dans les conditions habituelles.

Résultats : A. *Dosages d'acide ascorbique*. — 1° *Dans les testicules* (droit et gauche, dosages faits séparément). *a*. Animaux du premier lot (témoins, non opérés, sacrifiés au début de l'expérience); moyenne : 25. *b*. A. du second lot (rats, non opérés, sacrifiés 18 h après l'injection d'endotoxine); moyenne : 28. *c*. A. du troisième lot (surrénalectomisés, sacrifiés également 18 h après l'injection d'endotoxine); moyenne : 26,4.

2° *Dans le thymus*. — Chez les rats non opérés, sacrifiés 18 h après l'injection d'endotoxine; moyenne : 44. Ascorbie proportionnellement augmentée (moyenne : 49) après la même injection chez les rats surrénalectomisés.

B. *Examens histologiques*. — Importantes lésions pycnotiques dans les testicules et le thymus (surtout chez les animaux surrénalectomisés).

*Conclusions*. — Coexistant avec les lésions importantes des testicules et du thymus qui sont produites chez le Rat au bout de 18 h par une injection d'endotoxine typhique, il y a dans ces organes une légère augmentation de l'ascorbie. Celle-ci est proportionnellement diminuée après surrénalectomie, du moins en ce qui concerne le testicule.

BACTÉRIOLOGIE. — *Essais de dessoufrage des pétroles par les bactéries.* Note de MM. **Jean Brisou** et **Roland Paquet**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les essais de dessoufrage des pétroles par des procédés biologiques ont été décevants. En s'adressant à des bactéries du sol ou de l'air, en particulier à un microsporum (*M. gypseum*), on arrive à des résultats qui jusqu'ici n'avaient jamais été atteints. Des pétroles bruts titrant 3 % de soufre sont tombés à 2,2 % sous l'action de ce microorganisme.

La microbiologie des pétroles et des fonds marins est actuellement en plein essort. Si l'on a beaucoup étudié le rôle des microbes dans l'élaboration des naphtes et obtenu de substantiels résultats tant en France avec Laigret qu'en Amérique avec Zobell et ses collaborateurs, les essais de dessoufrage des pétroles sont toujours restés décevants.

Le problème nous ayant été posé, nous résumons un certain nombre d'expériences pour en tirer les premières conclusions pratiques :

Le pétrole brut titre fréquemment 3 % de soufre lié directement au carbone des hydrocarbures. Il est illusoire de s'adresser aux anaérobies qui sont eux-mêmes les artisans de ces naphtes soufrés pour en éliminer le métalloïde indésirable. Dans le sol, les matières organiques en décomposition à l'air libre, les marécages, où pullulent les aérobies, le taux de soufre ne dépasse guère 1 %. Il oscille même le plus souvent aux environs de 0,5 % si l'on s'en tient aux chiffres de Starkey (1).

Les microbes aérobies banaux : *pseudomonas*, *serratia*, *flavobacterium*, *achromobacter*, *microsporum*, etc., ont donc plus particulièrement retenu notre attention.

Une série de cultures en milieu synthétique additionné de thio composés dans lesquels le soufre est directement lié au carbone nous montra l'excellent comportement de ces germes en présence de produits tels que : thiophène, xanthate de potassium, diéthylidthiocarbamate, rhodamine, dithizone, thiourée.

Des cultures en milieu aéré liquide en présence d'une couche de pétrole furent cependant décevantes. Nous n'obtenions qu'une très faible diminution des pourcentages de soufre. La raison en est que les enzymes de dessulfuration sont probablement du type adaptatif; les microbes ne les mettent en œuvre que dans des conditions tout à fait exceptionnelles de disette, ce qui était le cas des milieux synthétiques où les thiocomposés représentaient la seule matière organique mise à la disposition des bactéries.

On s'est alors adressé à des *Microsporum* dont on connaît l'affinité

(1) *Soil Science*, **70**, 1950, p. 55.

particulière pour les liaisons : C-S (Stahl et collaborateurs, Hockenhull) (²), (³).

Ayant à notre disposition une souche de *M. gypseum* particulièrement bien étudiée en 1949, par Stahl, B. M. Que, Mandels et G. H. Siu (²) à l'occasion de dégâts qu'elle provoqua dans un stock de laine, nous avons tenté la mise à profit de son pouvoir désulfurant.

Ce *microsporum*, aérobie de prédilection, cultiva cependant sous une mince couche de pétrole brut et l'on voit dans le tableau d'ensemble que sous son influence, le taux de soufre est passé de 3 % à 2,5 puis 2,2 %, ce qui représente une chute de près de 30 %, résultat qui dépasse largement les 12 % obtenus par Strawinsky en 1950 (⁴).

Le problème n'est certes pas résolu, mais on peut espérer arriver à des résultats meilleurs en perfectionnant les techniques. Un certain nombre de dispositifs sont actuellement en cours de réalisation pour contrôler l'action des *microsporum* et de différentes moisissures sur les pétroles. Ces microorganismes semblent être jusqu'à présent les meilleurs agents de scission des liaisons C-S dont on puisse disposer. Il paraît donc indiqué d'orienter les recherches en s'adressant à ces microorganismes. C'est ce que nous avons tenu à souligner ici.

*Tableau des résultats obtenus.*

| Germes. | Temps de contact en jours. | Taux de S après action microbienne (au départ 3 à 3,1 %) (%). |
|---|---|---|
| *Pseudomonas Ærug.* | 11 | 2,90 |
| *Alcaligenes fecalis* | 11 | 2,91 |
| *Psed. æruginosa* | 19 | 3,01 |
| *Serratia marescens* | 19 | 2,99 |
| | 10 | 3,0 |
| *Alcaligenes feclis* | 4 | 2,96 |
| | 23 | 2,92 |
| | 60 | 3 |
| *Serratia marescens* | – | 2,96 |
| *Proteus mirabilis* | – | 2,9 |
| *Pseudomonas ærug.* | – | 3,01 |
| | – | 2,87 |
| *Microsp. gypseum* | – | 2,7 |
| Mélanges variés de bactéries, en lits bactériens | 90 | 2,9 |
| | – | 3 |
| | – | 3 |
| | – | 3,8 |
| *M. gypseum* | – | 2,5 |
| | – | 2,2 |

(²) *Arch. of Biochem.*, **20**, 1949, p. 422.
(³) *Bioch. and Biophys. Acta*, **3**, 1949, p. 326.
(⁵) *Texaco Dev. Corp.*, U. S. P. **2.521.761**, 12 septembre 1950.

VIROLOGIE. — *Activité de la thiosemicarbazone de la p-acétamidobenzaldéhyde sur le virus de la grippe cultivé sur embryon de Poulet.* Note (*) de M. **Claude Hannoun**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La thiosemicarbazone de la *p*-acétamidobenzaldéhyde a une action inhibitrice très marquée vis-à-vis de la multiplication du virus de la grippe sur embryon de poulet. Cette substance n'a pas d'action virulicide directe.

A la suite de la mise en évidence du pouvoir virustatique de certaines thiosemicarbazones vis-à-vis du virus vaccinal, nous avons entrepris une étude de l'activité de ces substances vis-à-vis du virus grippal.

Nous rapportons ici les résultats obtenus avec la thiosemicarbazone de la *p*-acétamidobenzaldéhyde.

Dans ces expériences, nous injectons, par voie allantoïque, 100 doses infectantes de virus grippal A (souche PR 8) à des œufs en incubation depuis 11 jours, et nous inoculons le produit étudié au bout d'une demi-heure par le même orifice, en solution ou en suspension dans de l'éthylène glycol à 15 % dans l'eau physiologique; tous les œufs d'une même expérience reçoivent la même quantité de liquide, y compris les témoins auxquels nous injectons de l'eau physiologique contenant 15 % d'éthylène glycol; chaque lot comprend en général huit œufs. Après 30 h d'incubation, nous prélevons les liquides allantoïques dont nous titrons le pouvoir hémoagglutinant, puis nous calculons *le nombre d'unités agglutinantes produites par œuf* dans chaque lot.

Les résultats de quelques expériences avec la *p*-acétamido-BTSC sont donnés dans le tableau ci-contre.

| Expérience n°. | *p*-acétamido-BTSC injectée (mg). | Pourcentage d'inhibition par rapport aux témoins. |
|---|---|---|
| 87 | 0,00 | – |
| | 1,00 | 89 |
| 88 | 0,00 | – |
| | 0,25 | 73 |
| | 0,50 | 86 |
| | 1,00 | 90 |
| 96 | 0,00 | – |
| | 0,15 | 46 |

On voit, d'après ces résultats que des doses faibles de produit inhibent notablement la multiplication du virus grippal. On peut cependant noter

(*) Séance du 16 février 1953.

qu'à partir d'une certaine dose (voisine de 0,5 mg) il est inutile d'augmenter la quantité de produit car l'effet supplémentaire est très faible. C'est ainsi que la dose de 1 mg donne des résultats équivalents à 0,5 mg. Ce phénomène peut s'expliquer par la faible solubilité de ce composé : en effet, c'est à peu près à partir de 0,25 mg qu'il devient impossible d'injecter (même sous le volume de 0,5 $cm^3$) le produit dissout; au delà on ne peut injecter qu'une suspension et le produit ne peut agir. Aux fortes doses, on retrouve le produit non altéré dans la cavité allantoïque lors du prélèvement.

Nous avons recherché un éventuel pouvoir virulicide de la *p*-acétamido-BTSC vis-à-vis du virus grippal. Après une nuit de contact à la glacière avec 0,20 mg de produit par centimètre cube, aucune diminution significative du titre infectant d'une préparation de virus n'a pu être mise en évidence. L'action doit donc avoir lieu indirectement sans doute par une interférence avec certains stades de la synthèse du virus dans les cellules; des travaux en cours ont pour but de préciser le mécanisme de cette action. Nous recherchons également une activité analogue sur le cours de l'infection grippale expérimentale de la Souris.

La séance est levée à 16 h.

L. B.

---

## *ERRATA.*

(*Comptes rendus* du 22 décembre 1952.)

Note présentée le même jour, de M. *Hubert de Lesse*, Quelques formules chromosomiques chez les *Lycænidæ* (Lépidoptères Rhopalocères) :

Page 1693, sur l'échelle des figures, *au lieu de* 10 et 20 $\mu$, *lire* 5 et 10 $\mu$.

Note présentée le même jour, de MM. *Marcel Fétizon* et *Marc Julia*, Sur le nitrile chloro-4 pentène-3 oïque et quelques composés apparentés :

Page 1655, formule (I), *au lieu de*

$$CH_3-CCl=CH-CH_2-CN,$$

*lire*

$$CH_3-CCl=CH-CH_2-CN.$$

(*Comptes rendus* du 19 janvier 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *Raoul Lecoq*, Recherches sur le mode d'action de l'émétine dans la réaction émétine-alcool, préconisée en thérapeutique antialcoolique :

Page 336, 6e et 7e lignes, *au lieu de* chlorhydrate d'apomorphine, *lire* chlorhydrate d'émétine.

(*Comptes rendus* du 26 janvier 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *Jean Nicolas*, Sur le kaolin d'origine hydrothermale de Ploëmeur (Morbihan) :

Page 402, 1re ligne en remontant, *au lieu de* les travaux de Rogers et Kerr, *lire* les travaux de Ross et Kerr.

(*Comptes rendus* du 2 février 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *André Charrueau*, Sur certaines suites et certains cycles de projectivités :

Page 455, 14e ligne, *au lieu de*

$$\mathfrak{S}_1\mathfrak{S}_2\mathfrak{S}_1 = \mathfrak{S}_{21}(\mathfrak{S}_1\mathfrak{S}_2)^3 = \mathfrak{S}_{21}\mathfrak{S}_{12},$$

*lire*

$$\mathfrak{S}_1\mathfrak{S}_2\mathfrak{S}_1 = \mathfrak{S}_{21}, \qquad (\mathfrak{S}_1\mathfrak{S}_2)^3 = \mathfrak{S}_{21}\mathfrak{S}_{12}.$$

Page 456, 7e ligne en remontant, *au lieu de* $\mathfrak{S}_1$, 1, $\mathfrak{S}_1$, $\mathfrak{S}_1\mathfrak{S}_2$, *lire* $\mathfrak{S}_2$, 1, $\mathfrak{S}_1$, $\mathfrak{S}_1\mathfrak{S}_2$.

Note présentée le même jour, de MM. *Jean Le Bot* et *Serge Le Montagner*, Nouvelle méthode de mesure de la constante diélectrique complexe des solides et liquides en ondes centimétriques :

Page 471, 10e ligne, *au lieu de*

$$G = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{i} - 1}},$$

*lire*

$$G = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{i} - 1}}.$$

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

### Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1953

(*suite et fin*).

Documentation mathématique. Fasc. 23. *Glossaire de mathématiques élémentaires.* Deuxième partie : *Rudiments de géométrie analytique et d'analyse*, par Armand Buquet. Paris. Secrétariat mathématique, 1952; 1 fasc. polycopié 28 cm.

Encyclopédie mycologique. XXII. *Les champignons*, par Fernand Moreau. T. I. *Physiologie, Morphologie et Développement.* Paris, Paul Lechevalier, 1952; 1 vol. 25 cm (présenté par M. R. Heim).

*Destruction et protection de la nature*, par Roger Heim. Paris, Armand Colin, 1952; 1 vol. 16,5 cm.

*Muscinées*, par Mme S. Jovet-Ast, in *Cryptogamie*. Paris, Société d'édition d'enseignement supérieur, 1952; 1 fasc. 22 cm (présenté par M. R. Heim).

*Louis de Broglie physicien et penseur*. Paris, Éditions Albin Michel, 1952; 1 vol. 20,5 cm.

*Anatomie régionale des animaux domestiques.* IV. *Carnivores, chien et chat*, par E. Bourdelle, Clément Bressou. Paris, Librairie J.-Baillère, 1953; 1 vol. 27 cm.

*L'aménagement du territoire.* Deuxième rapport. Paris, Ministère de la reconstruction et de l'urbanisme, 1952; 1 fasc. 23 cm.

*Observations of Colour temperature of Stars.* Vol. II. *Relative gradients.* Made at the Royal Observatory, Greenwich, in the years 1926-1938, under the direction of Sir Frank Dyson and H. Spencer Jones. London, Her Majesty's Stationery Office, 1952; 1 fasc. 30,5 cm.

*Recherches récentes sur le fonctionnement des grands ouvrages hydrauliques.* Conférence prononcée le 6 mai 1952 sous les auspices de la Fédération des Associations d'ingénieurs de Tunisie, par Léopold Escande. Extrait du *Bulletin* de la *Confédération générale du Commerce et de l'Industrie de Tunisie*, n° 35, 1 fasc. 27,5 cm.

Symbolæ botanicæ Upsalienses XII : 1. *Foliicolous lichens I a revision of the taxonomy of the obligately foliicolous, lichenized funge*, by Rolf Santesson. Uppsala, A.-B. Lundequistska bokhandeln, 1952; 1 vol. 25,5 cm.

Consiglio nazionale delle ricerche. XXXI fiera campionaria internazionale di Milano. 3. Giornata della scienza, Milano, 12-16 aprile 1953. *Problemi dell' alimentazione convegno sulle vitamine. Programma preliminare.* Roma, Consiglio nazionale delle ricerche, 1953; 1 fasc. 21 cm.

*A spectrophotometric Study of Polymethyl methacrylate. Construction of a recording Raman spectrograph*, by Der-Olof Kinell. Uppsala, Almqvist and Wiksells Boktryckeri AB, 1953; 1 fasc. 25 cm.

Université de Paris. *Le Palais de la Découverte présente une exposition d'astronomie : Les systèmes de l'Univers*. Paris, 27 juin-30 septembre 1952; 1 fasc. 21 cm.

Id. — *Le planétarium du Palais de la Découverte. Éléments d'astronomie*, par Paul Couderc; 1 fasc. 21 cm.

Id. — Les conférences du Palais de la Découverte. Série D, nos 8 à 14 : *L'astronomie en France au* XVIIe *siècle*, par Pierre Humbert. *La science européenne au tribunal astronomique de Pékin* (XVIIe-XIXe *siècles*), par Henri Bernard-Maitre, S. J. *Esprit et civilisation techniques au moyen-âge*, par Bertrand Gille. *Nouvelles découvertes sur les mathématiques babyloniennes*, par E. M. Bruins. *Leonard de Vinci homme de science*, par Pierre Sergescu. *Les prolongements modernes de l'histoire de la notion de force*, par Jean Ullmo. *La naissance et le développement de la géométrie*, par Lucien Godeaux; 7 fasc. 18 cm.

Id. — Série A, nos 156 à 171 : *Toujours du larynx au cerveau : la neuro-phoniatrie*, par C.-J. Garde. *Voyages aux terres du Sud* (*Australie, Nouvelle-Zélande, Nouvelle-Calédonie*), par Roger Heim. *Les marées terrestres et la variation des latitudes*, par Jean Coulomb. *Génétique des bactéries et des bactériophages*, par H. Heslot. *Conséquences sociales de quelques découvertes biologiques de notre temps*, par André Mayer. *La production photochimique des substances douées de pouvoir rotatoire*, par J.-P. Mathieu. *De la nidification à la viviparité chez les Poissons*, par Léon Bertin. *Les prévisions en physique moderne*, par Jean-Louis Destouches. *Sur les aspects physico-chimiques du graissage*, par Aubert. *Le problème biologique de l'immunité dans la syphilis expérimentale*, par Pierre Gastinel. *Phénomènes de chimiotactisme chez les insectes*, par P. Grison. *Où en est le problème de l'orientation lointaine ?*, par Henri Piéron. *Les substances radioactives naturelles. Leurs modes de répartition et de transformation dans l'écorce terrestre*, par Jean Orcel. *Génétique et origine des rayons cosmiques*, par Alexandre Dauvillier. *La phytotoxicologie, Son importance dans la lutte contre les parasites des végétaux*, par René Fabre. *Chimie et défense nationale*, par Henri Moureu ; 16 fasc. 18 cm.

*Anthropology today an Encyclopedic Inventory*, by A. L. Kroeber. Chicago, the University of Chicago Press, 1953; 1 vol. 25 cm.

ASSOCIATION DE DOCUMENTATION
BIBLIOTHÈQUE
22 Rue Taitbout 9e